

**NANOFIBRILLOITU SELLULOOSA ADSORBENTTINA  
RESURSSIVIISAASSA VESIENKÄSITTELYSSÄ – ADSORPTIOKYKY  
JA -MEKANISMIT**

Reija Heinonen  
Maisterintutkielma  
Ympäristömuutoksen ja globaalin  
kestävyyden maisteriohjelma  
Helsingin yliopisto  
Huhtikuu 2020



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta – Fakultet – Faculty Bio- ja ympäristötieteellinen tiedekunta		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree Programme Ympäristömuutos ja globaali kestävyys	
Tekijä – Författare – Author Reija Heinonen			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Nanofibrilloitu selluloosa adsorbenttina resurssiviisaassa vesienkäsittelyssä – adsorptiokyky ja -mekanismi			
Oppiaine/Opintosuunta – Läroämne/Studieinriktning – Subject/Study track Ympäristömuutos			
Työn laji – Arbetets art – Level Maisterintutkielma		Aika – Datum – Month and year Huhtikuu 2020	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 48 + liitteet (3 s.)
Tiivistelmä – Referat – Abstract <p>Sulfidimineraalien louhinnassa syntyy suuria määriä happamia ja metallipitoisia prosessivesiä, jotka ovat käsittelemättöminä ympäristölle haitallisia. Perinteisesti vedet neutraloidaan ja metallit saostetaan alkalikäsittelyllä. Käsittelyn seurauksena syntyy suuria määriä käyttökeltotonta sakkaa, jonka mukana menetetään myös arvokkaita metalleja. Adsorbentit, kuten nanofibrilloitu selluloosa (NFC), ovat saostuskemikaaleja kestävämpi ratkaisu vesien käsittelemiseksi ja ympäristön suojelemiseksi. Selluloosa on luonnon yleisin polymeeri ja NFC:aa voidaan valmistaa mm. puu- ja paperiteollisuuden sivuvirroista kiertotalousajattelun mukaisesti. NFC:n on osoitettu voivan pidättää haitta-aineita sekä puhtaista metallisuolaliuoksista että kaivosteollisuuden happamista prosessivesistä.</p> <p>Adsorptiomekanismien ja -voimakkuuden tunteminen on edellytys NFC-adsorbenttien kehittämiselle ja niiden tehokkaalle ja resurssiviisaalle käytölle osana vesienkäsittelyä. Aikaisemmissa tutkimuksissa NFC:n on havaittu pidättävän vesistä samanaikaisesti huomattavia määriä sekä metallikationeja että sulfaattianioneja. Mekanismia, joilla NFC pidättää ioneja metallipitoisuuksiltaan korkeista prosessivesistä ei kuitenkaan tunneta vielä kunnolla. Tässä opinnäytetyössä tutkittiin anionisoidun NFC:n kykyä adsorboida metallikationeja ja niiden vasta-anioneja väkevästä metallisuolaliuoksista. Tutkimukseen valittiin aikaisempien tutkimusten perusteella viisi kemialliselta ominaisuuksiltaan erilaista kationia: <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Mg}^{2+}</math>, <math>\text{Mn}^{2+}</math>, <math>\text{Al}^{3+}</math> ja <math>\text{Fe}^{3+}</math>. Adsorptiomekanismien selvittämiseksi suoritettiin adsorptiokoe metallipitoisuuksiltaan kasvavilla (0–800 mM) sulfaatti- ja kloridiliuoksilla. Eri suoloilla ha-luttiin tarkastella vasta-anionien mahdollista vaikutusta kationien adsorptioon. Kationien adsorptiota NFC-geeliin mallinnettiin Freundlichin adsorptioisotermin avulla, minkä lisäksi laskettiin sekä kationien että anionien suhteelliset poistumat liuoksista.</p> <p>NFC pidatti yhtä tehokkaasti kaikkia metallikationeja niiden erilaisista ominaisuuksista ja liuosten pH-arvoista riippumatta. NFC-käsittelyllä saavutetut metallien ja anionien suhteelliset poistumat liuoksista olivat keskimäärin noin 14–20 %. Vaikka suhteellinen poistuma jäi melko alhaiseksi, pidättyneet metallimäärät (mmol/g kuiva-ainetta) olivat moniin aikaisempiin tutkimuksiin verrattuna jopa kymmenkertaisia. Pidättyminen heikentyi lisäysliuosten pitoisuuksien kasvaessa vain vähän ja kaikki metallit pidättyivät lähes lineaarisesti koko pitoisuusalueella. Tulosten perusteella on todennäköistä, että suurissa metallisuolapitoisuuksissa kationit adsorboituvat NFC:aan epäspesifisesti heikoilla vuorovaikutuksilla, jolloin adsorption luonne on lähempänä fysikaalista kuin kemiallista adsorptiota. Kationien positiivisen varauksen mukana adsorptiopinnalle pidättyi myös vastaava määrä negatiivista varausta anionien muodossa, joten anionien adsorption todettiin olevan elektrostaattista.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Adsorptio, adsorptiomekanismi, nanofibrilloitu selluloosa, metallit, vesienkäsittely, kiertotalous			
Ohjaaja tai ohjaajat –Handledare – Supervisor or supervisors Salla Venäläinen			
Säilytyspaikka – Förvaringsställe – Where deposited Viikin tiedekirjaston E-thesis tietokanta			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta – Fakultet – Faculty Faculty of Biological and Environmental Sciences		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree Programme Environmental change and global sustainability	
Tekijä – Författare – Author Reija Heinonen			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Nanofibrillated cellulose as an adsorbent in resource-efficient water treatment – adsorption capacity and mechanisms			
Oppiaine/Opintosuunta – Läroämne/Studieinriktning – Subject/Study track Environmental change			
Työn laji – Arbetets art – Level Master's Thesis		Aika – Datum – Month and year April 2020	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 48 + appendices (3 p.)
<p>Tiivistelmä – Referat – Abstract</p> <p>Mining of sulfide minerals produces acidic effluents rich in soluble metals and sulfate. The effluents pose a risk to the environment and must therefore be treated prior to their release. Conventionally, effluents are neutralized, and remaining metals are precipitated as hydroxides by means of alkaline minerals or industrial chemicals. The process leads to a formation of large amounts of disposable sludge containing valuable metals. Efforts are needed for more sustainable and resource efficient water treatment in the spirit of circular economy. Nanofibrillated cellulose (NFC) adsorbents are a promising and sustainable alternative to conventional treatments as cellulose is the most abundant natural polymer. In addition, NFC can be prepared from industrial byproducts and its surface properties can easily be modified to adsorb pollutants with different chemical properties.</p> <p>Understanding the adsorption mechanisms is essential for the rational development and use of NFC in water treatment and environmental protection in the future. Based on previous studies, anionic NFC retains metal cations and sulfate anions simultaneously from aqueous solutions. However, the adsorption mechanisms in conditions comparable to e.g. authentic mining water with high metal salt concentrations are poorly understood. In this Master's Thesis work, adsorption experiments with pure metal salt solutions of increasing metal concentrations (0-800 mM) were carried out to investigate the adsorption mechanisms of metal cations and anions. Based on previous studies five cations with different chemical properties were chosen: Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> ja Fe<sup>3+</sup>. The adsorption was examined in both metal chloride and sulfate solutions to also elucidate the co-adsorption of counter ions and their possible effects on metal adsorption on NFC. The Freundlich adsorption isotherm model was utilized to analyze the adsorption of metals. In addition, removal percentages were calculated for both metal cations and their counter anions.</p> <p>NFC was observed to retain all metal cations equally regardless of their different properties and pH-values of the metal salt solutions. The removal percentage of both cations and anions ranged mainly between 14–20 % and the removal capacity of NFC decreased only slightly with increasing initial concentrations. No remarkable differences were observed in the adsorption isotherms of different metals and the adsorption was almost linear in the whole concentration range. Despite the relatively low removal percentages, the amounts of metals adsorbed by NFC (mmol/g dry weight) were tenfold compared to those previously obtained in many studies. According to the results, NFC adsorbed cations non-specifically with weak interactions and the dominating adsorption mechanism resembles physical rather than chemical adsorption. Upon the adsorption of cations, an equal amount of negative charge was co-adsorbed and hence the adsorption of anions was deemed electrostatic in nature.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Nanofibrillated cellulose, adsorption, adsorption mechanisms, metals, water treatment, sustainability			
Ohjaaja tai ohjaajat – Handledare – Supervisor or supervisors Salla Venäläinen			
Säilytyspaikka – Förvaringsställe – Where deposited Viikki Science Library's E-thesis database			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

## ESIPUHE

Tämä opinnäytetyö tehtiin osana *Modified biopolymers in resource-efficient water treatment* -tutkimushanketta (MoBiWat) Helsingin yliopiston maaperä- ja ympäristötieteen yksikössä. Tutkielman laboratorioanalyysit suoritettiin tammi-toukokuussa 2019, minkä lisäksi uusintamittauksia tehtiin syys-lokakuussa 2019. Haluan kiittää työn ohjauksesta MMT Salla Venäläistä, jonka vilpitön innostus tutkimusta kohtaan inspiroi minua työskentelemään haastavan aiheen parissa. Kiitos myös koko maaperä- ja ympäristötieteen yksikön henkilökunnalle saamastani avusta laboratoriotyöskentelyjakson aikana sekä Pauliina Turuselle ja Saga Sundholmille apukäsistä pH-mittausten aikana. Olen äärettömän kiitollinen kumppanilleni Rasmus Kronbergille. Häneltä saamani tuki sekä käymämme keskustelut ovat olleet korvaamattomia työn edistymisen kannalta. Hänelle myös kiitos sivujen 12, 18 ja 20 kuvien toteuttamisesta. Lisäksi suuri kiitos perheelleni, joka on aina tukenut ja rohkaissut minua kaikessa mihin ryhdyn.

Helsingissä 3.3.2020

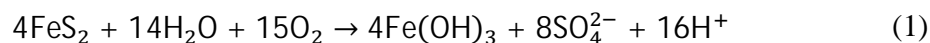
Reija Heinonen

## SISÄLLYS

1 JOHDANTO.....	6
2 NANOFIBRILLOIDUN SELLULOOSAN ADSORPTIO-OMINAISUUKSIEN HYÖDYNTÄMINEN VESIENKÄSITTELYSSÄ.....	9
2.1. Adsorptio fysikaalis-kemiallisena ilmiönä .....	9
2.1.1 Adsorptiomekanismit .....	9
2.1.2 Adsorptioisotermit .....	13
2.1.3 Ionien adsorptio-ominaisuudet .....	14
2.2 NFC adsorbenttina.....	18
2.2.1 Raaka-aineet ja valmistus .....	18
2.2.2 NFC kationien ja anionien pidättäjänä.....	20
3 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET .....	22
4 AINEISTO JA MENETELMÄT .....	24
4.1 NFC .....	24
4.2 Adsorptiokoe .....	24
4.3 Tilastolliset analyysit.....	29
5 TULOKSET .....	30
5.1 Adsorptioisotermit.....	30
5.2 Metallien ja anionien suhteellinen poistuma.....	32
5.3 Pidättyneen positiivisen ja negatiivisen varauksen suhde .....	34
5.4 NFC-käsittelyn vaikutus metallisuolaliuosten pH-arvoihin.....	35
6 TULOSTEN TARKASTELU .....	36
6.1 Adsorptioisotermit ja NFC:n kyky adsorboida metallikationeja .....	36
6.2 Metallien adsorptiomekanismit .....	38
6.3 Anionien adsorptio .....	40
6.4 NFC-käsittelyn vaikutus metallisuolaliuosten pH-arvoihin.....	41
6.5 NFC-geelin käyttäytyminen metallisuolaliuoksissa.....	41
7 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	42
8 LÄHTEET .....	44
LIITTEET.....	49

## 1 JOHDANTO

Kaivosteollisuudessa muodostuu suuria määriä erilaisia prosessivesiä. Ongelmallisia ovat etenkin happamat sulfaatti- ja metallipitoiset vedet, joita syntyy sulfidimineraalien louhinnassa ja metalleja rikastettaessa. Sulfidimalmit ovat metallimalmeista kaikkein yleisimpiä (Banks ym. 1997; Johnson & Hallberg 2005) ja Suomessakin niitä louhitaan muun muassa kahdessa louhintavolyymiltään suurimmassa kaivoksessa Terrafamessa Sotkamossa ja Kevitsassa Sodankylässä (Toropainen 2006; Santaguida ym. 2015; Tukes 2019). Metallit erotetaan sulfidimineraaleista kiviainesta hapettamalla (Banks ym. 1997). Yleisin sulfidimineralli on pyriitti ( $\text{FeS}_2$ ) ja sen yhteydessä esiintyy usein raudan (Fe) lisäksi myös muita metalleja kuten sinkkiä (Zn) ja nikkeliä (Ni) (Loukola-Ruskeeniemi & Heino 1996; Johnson & Hallberg 2005). Pyriitin hapettuminen on mikrobien katalysoima monivaiheinen reaktiosarja, jossa rikki (S) hapettuu sulfaatiksi ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ja hapetusasteeltaan kahdenarvoinen rauta ( $\text{Fe}^{2+}$ ) hapettuu kolmenarvoiseksi ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Kaava 1). Nettoreaktiossa muodostuu protoneita, minkä seurauksena prosessivesien pH voi laskea jopa alle kolmen (Banks ym. 1997; Johnson & Hallberg 2005).



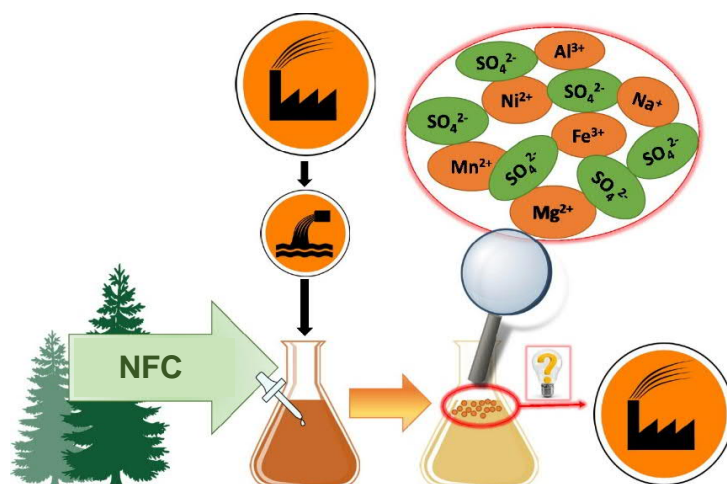
Kaivosvesissä on usein vaihtelevia pitoisuuksia metalleja ja metalleja, joita vapautuu sekä sulfidimineraaleista itsestään että voimakkaan happamuuden vaikutuksesta myös muista mineraaleista, kuten alumiinisilikaateista (Banks ym. 1997; Naidu ym. 2019). Esimerkiksi Terrafamen esineutraloidusta kaivosvedestä on tutkimuksissa löytynyt raudan lisäksi huomattavia määriä magnesiumia (Mg), natriumia (Na) ja mangaania (Mn) sekä pienempiä pitoisuuksia alumiinia (Al) ja nikkeliä (Venäläinen & Hartikainen 2018). Osa kaivosvesien metalleista (esim. Ni ja Mn) on vesiliöille akuutisti myrkyllisiä (Wood 1974; Lasier ym. 2000). Myös eri stressitekijöiden yhteisvaikutukset voivat aiheuttaa muutoksia vesiekosysteemeissä (Leppänen ym. 2017). Esimerkiksi vesistöjen happamoituminen lisää monien metallien, kuten raudan, sinkin ja lyijyn (Pb) liukoisuutta, jolloin niiden biosaattavuus paranee ja metallien haitallisuus vesiliöille lisääntyy (Gerhardt 1993). Kaivosvedet sisältävät usein myös suuria pitoisuuksia liukoisia suoloja, jotka eivät itsessään ole eliöille

myrkyllisiä. Esimerkiksi Terrafamen kaivoksen läheisyydessä sijaitsevien makeiden sisävesien suolaantuminen on johtanut järvivesien kemialliseen kerrostumiseen painavamman suolapitoisen veden vajotessa järvien pohjalle (Leppänen ym. 2017; 2019). Vesistöjen luontaisien vuosittaisten kiertojen häiriintyessä ravinteet eivät kierrä normaalisti järven pohjan ja vesipatsaan välillä. Lisäksi pohjan aktiivisen hajotustoiminnan seurauksena veden happi kulutetaan usein loppuun, minkä seurauksena pohjalle voi syntyä hapettomia alueita (Leppänen ym. 2017; 2019). Hapettomuus saa aikaan sedimentin raudan ja mangaanin pelkistymisen sekä niiden liukenemisen vesieliöille haitallisempaan muotoon (Vuori 1995; Lasier ym. 2000). Raudan pelkistytessä ja liuotessa myös siihen sitoutunutta fosforia (P) vapautuu vesipatsaaseen, mikä voi rehevöittää vesistöjä (Smolders & Roelofs 1993). Moninaisten ympäristövaikutusten takia onkin selvää, että kaivosvedet on puhdistettava ennen niiden ympäristöön päästämistä.

Perinteisesti kaivosvedet neutraloidaan alkalisten mineraalien tai kemikaalien kuten natriumkarbonaattien tai natrium- kalsium- ja magnesiumhydroksidien avulla (Coulton ym. 2003). Alalikäsittelyn aikaansaama pH:n nousu saostaa metallit hydroksideina tai karbonaatteina, jolloin syntyy suuria määriä käyttökeltotonta ja loppusijoituspaikan vaativaa sakkaa. Sakat ja niistä mahdollisesti huuhtoutuvat vedet ovat ympäristöriski ja kierrosta poistuu myös arvokkaita metalleja (Johnson & Hallberg 2005). Lisäksi kaivosvedet sisältävät usein vielä saostuskäsittelyn jälkeenkin huomattavia määriä liukoisia suoloja kuten natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), joiden poistaminen vesistä on kallista ja energiaintensiivistä (Venäläinen & Hartikainen 2017a). Perinteiset saostukseen perustuvat vesienkäsittelytoimenpiteet ovat edellä mainituista syistä kestäättömiä, minkä vuoksi prosessivesien käsittelyyn tarvitaan resurssiviisaita ja kiertotalousajattelun mukaisia ratkaisuja.

Adsorbentit ovat lupaava vaihtoehto saostuskäsittelylle. Tehokas ja resurssiviisas vesienkäsittely edellyttää adsorptiosovellusten raaka-aineelta samanaikaisesti oikeanlaisia kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia sekä taloudellista ja ekologista kestävyyttä. Eräs mielenkiintoinen raaka-aine on selluloosa, joka on biohajoava ja yksi luonnon yleisimmistä polymeereistä. Sen ominaispinta-alaa voidaan lisätä merkittävästi pilkkomalla selluloosasäikeitä

nanokokoisiksi fibrilleiksi (Kardam ym. 2014). Myös polymeerien pintavarausta voidaan muokata kulloinkin puhdistettavan haitta-aineen mukaan (Saito ym. 2007; Hokkanen ym. 2016). Lisäksi nanofibrilloitua selluloosaa (NFC, *nanofibrillated cellulose*) voidaan valmistaa kiertotalousajattelun mukaisesti esimerkiksi puu- ja paperiteollisuudessa syntyvistä sivuvirroista (Sehaqui ym. 2014; Venäläinen & Hartikainen 2018). Tutkimuksissa on havaittu, että NFC voi pidättää vedestä useita erilaisia haitta-aineita (O’Connell ym. 2008; Sehaqui ym. 2014; Sehaqui ym. 2016; Venäläinen & Hartikainen 2018). Toisin kuin saostukseen perustuvissa käsittelyissä, adsorbenttiin sitoutuneet metallit voidaan kerätä talteen ja hyödyntää teollisuudessa (Kuva 1). Myös samaa adsorbenttia voidaan potentiaalisesti hyödyntää useita kertoja (Hokkanen ym. 2013; Maatar & Boufi 2015; Venäläinen & Hartikainen 2017b).



**Kuva 1.** Kaaviokuva NFC:n potentiaalista puhdistaa teollisuuden prosessivesistä metalleja ja sulfaattia. Adsorbenttiin sitoutuneet metallit ja sulfaatti eivät poistu kierrosta, vaan ne voidaan hyödyntää teollisuudessa (Venäläinen & Hartikainen 2017b). Julkaistu kustantajan (Elsevier) luvalla.

Tämä opinnäytetyö tehtiin osana *Modified biopolymers in resource-efficient water treatment* -tutkimushanketta (MoBiWaT), jossa tutkitaan NFC:n hyödyntämistä adsorbenttina vesienkäsittelyssä. Aikaisemmissa tutkimuksissa anionisoidun NFC:n on havaittu pidättävän Terrafamen monimetallikaivoksen prosessivesistä samanaikaisesti sekä metallikationeja että sulfaattianioneja ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Venäläinen & Hartikainen 2017a, 2017b, 2018). Tämän työn tarkoituksena oli tutkia anionisoidun NFC:n kykyä pidättää metallikationeja ja niiden vasta-



anioneja puhtaista metallisuolaliuoksista ja selvittää vallitsevia adsorptiomekanismeja sekä niihin vaikuttavia tekijöitä. Metallit valittiin tutkimukseen Terrafamen kaivoksen prosessivesien koostumuksen perusteella. Adsorptiomekanismien ja -voimakkuuden tunteminen on edellytys NFC-adsorbenttien kehittämiseksi ja käytölle osana tulevaisuuden kestävästä vesien käsittelystä ja ympäristönsuojelusta.

## **2 NANOFIBRILLOIDUN SELLULOOSAN ADSORPTIO- OMINAISUUKSIEN HYÖDYNTÄMINEN VESIENKÄSITTELYSSÄ**

### **2.1. Adsorptio fysikaalis-kemiallisena ilmiönä**

Adsorptio on pintailmiö, jossa aineen pitoisuus kiinteään aineeseen tai nesteeseen rajapinnalla kasvaa verrattuna varsinaiseen neste- tai kaasufaasiin (Dąbrowski 2001). Spontaanin adsorption seurauksena pintajännitys ( $\sigma$ ) pienenee (Worch 2012, s. 2). Ainetta, joka pidättyy adsorptiopinnalle, kutsutaan adsorbaatiksi ja vastaavasti adsorboivaa ainetta tai pintaa adsorbentiksi. Adsorptiomekanismeja on useita ja niiden erottelu perustuu molekyylien välisiin vuorovaikutuksiin ja niiden voimakkuuksiin. Vuorovaikutuksen laatu vaikuttaa siihen, kuinka voimakkaasti ja spesifisesti adsorbaatti kiinnittyy adsorptiopinnalle. Adsorptio on yleensä tasapainoreaktio, jonka vastakkaissuuntaisesta reaktiosta eli aineen vapautumisesta rajapinnalta takaisin nesteeseen tai kaasuun käytetään nimitystä desorptio (Dąbrowski 2001). Sorptio sen sijaan on yläkäsite, joka kattaa adsorption lisäksi myös absorption, jossa aine assimiloituu neste-, kaasu- tai kiinteään faasiin (Gadd 2009).

#### **2.1.1 Adsorptiomekanismit**

Adsorptiomekanismien luokittelussa ja terminologiassa on jonkin verran eroja eri tieteenalojen välillä ja termien käyttö on ajoittain epä johdonmukaista. Erot johtunevat erilaisista luokittelutarpeista, tarkasteltavista ilmiöistä sekä itse adsorptioilmiön monimuotoisuudesta. Adsorptio jaetaan usein fysikaaliseen (fysisorptio) ja kemialliseen adsorptioon (kemisorptio). Jako perustuu reaktion entalpian ja vapaan energian muutosten suuruuteen, mutta tarkan

rajan vetäminen ja adsorptioprosessien yksiselitteinen luokittelu on kuitenkin hankalaa. Entalpian ja vapaan energian muutoksen suuruus kuvaa käytännössä muodostuneen sidoksen voimakkuutta (Worch 2012, s. 2; Bergmann ym. 2015, s. 6). Adsorption tasapainovakio ja vapaan energian muutos riippuvat toisistaan eksponentiaalisesti kaavan 2 mukaisesti.

$$K_{tp} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (2)$$

missä

$K_{tp}$  = tasapainovakio

$\Delta G$  = Gibbsin vapaan energian muutos (J/mol)

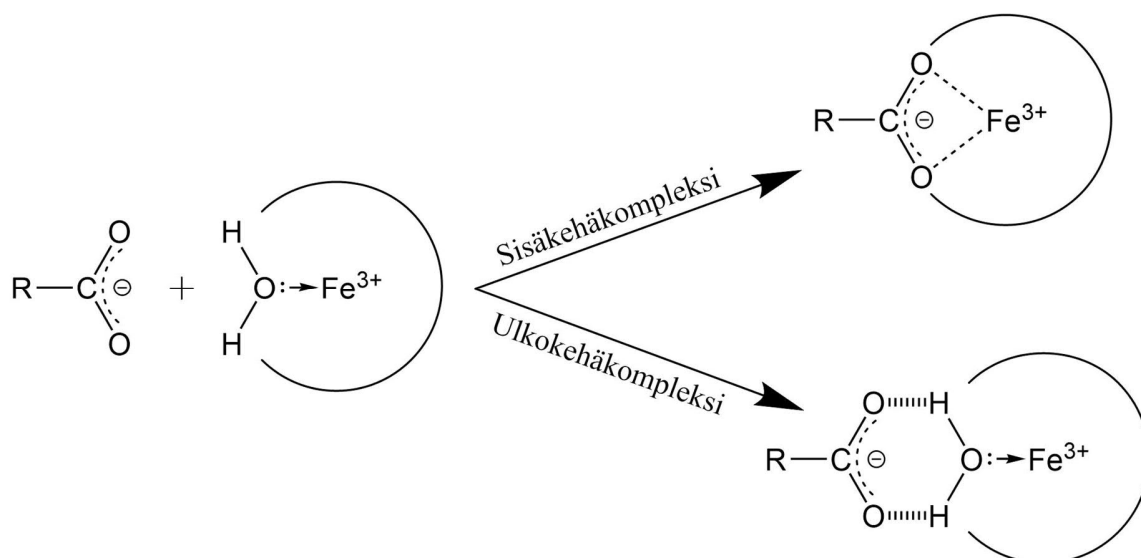
$R$  = kaasuvakio (8,314 J/mol K)

$T$  = lämpötila (K).

**Fysikaalisessa adsorptiossa** adsorbentin ja adsorbaatin väliset vuorovaikutukset ovat heikkoja, ja siksi myös vapaan energian ja entalpian muutokset ovat pieniä (Worch 2012, s. 3; Prola ym. 2013; Bergmann ym. 2015, s. 6). Adsorptio tapahtuu pääasiassa fysikaalisin van der Waals voimin, joita ovat dipoli-dipoli vuorovaikutukset, dispersiovoimat ja induktiovoimat (Worch 2012, s. 3), mutta joskus vaikuttaviin vuorovaikutuksiin lasketaan mukaan myös vetysidokset (Prola ym. 2013). **Kemiallisessa adsorptiossa** entalpian muutokset ovat suurempia ja muodostuneet sidokset voimakkaampia kuin fysikaalisessa adsorptiossa, koska adsorbaatti ja adsorbentti vuorovaikuttavat suoraan elektroniensa välityksellä. Tällöin aineiden välillä tapahtuu kemiallinen reaktio ja muodostuu kemiallinen sidoks (Worch 2012, s. 3; Bergmann ym. 2015, s. 6). Myös kompleksin muodostuminen, spesifinen adsorptio sekä ligandinvaihto ovat termejä, joita käytetään kuvaamaan kemiallista adsorptiota (Strawn ym. 2015, s. 253). Kemiallisessa adsorptiossa adsorbaatti muodostaa adsorptiopinnalle yleensä yhden molekyylikerroksen toisin kuin fysikaalisessa adsorptiossa, jossa adsorptio voi tapahtua usean kerroksen paksuudelta (Bergmann ym. 2015, s. 6). Adsorptioreaktiot voivat olla voimakkuutensa ja luonteensa puolesta myös jotain fysikaalisen ja kemiallisen adsorption väliltä. Esimerkiksi **elektrostaattinen adsorptio** voidaan luokitella sitoutumisvoimakkuutensa perusteella omaksi adsorptiolajikseen ja myös tässä työssä sitä tarkastellaan erillisenä adsorptiomekanismina (Bergmann ym. 2015, s. 7). Bergmannin ym. (2015) ja Prolan ym.

(2013) mukaan elektrostaattinen adsorptio lasketaan kuitenkin usein fysikaaliseksi adsorptioksi.

Tarkasteltavien ilmiöiden näkökulmasta adsorption käsitettä voi olla mielekästä jakaa edelleen pienempiin osiin, jotka antavat tarkemman kuvan adsorptiomekanismeista. **Kompleksoituessaan** kationi ja ligandi (muu kuin vesi) yhdistyvät, jolloin muodostuu uusi, molemmista osapuolista koostuva kokonaisuus eli kompleksi. Koordinaatiokompleksi muodostuu, kun vapaan elektroniparin omaava ligandi, kuten happi (O), jakaa elektroniparinsa metallikationin kanssa. Ligandin syrjäyttäessä vesi- tai hydroksyyliyhdyntymän metallikationin hydrataatiokehästä ligandin ja metallin välille muodostuu koordinaatiosidos (Tipping 2002, s. 77; Gadd 2009). Tällaista kompleksia kutsutaan **koordinaatio-** tai **sisäkehäkompleksiksi** (*inner-sphere complex*). Jos reaktiossa syntyy vain yksi sidos, kyseessä on yksihampainen kiinnittyminen. Metallin muodostaessa sidoksen kahden tai useamman ligandin atomin kanssa, puhutaan kaksi-, kolme- tai monihampaisesta sitoutumisesta, jota kutsutaan myös **kelatoitumiseksi** (Tipping 2002, s. 81). Kelatoitumalla muodostuvat kompleksit ovat yleensä erittäin kestäviä (Smith & Martell 1987). Kompleksoitumisella voidaan tarkoittaa myös reaktiota, jossa ligandi ja metalli ovat vuorovaikutuksessa hydrataatiokehänsä välityksellä, jolloin muodostuu **ulkokehäkompleksi** (*outer-sphere complex*). Tällöin ei muodostu kemiallista sidosta, vaan adsorptio tapahtuu vetysidosten ja elektrostaattisten voimien avulla (Tipping 2002, s. 77; Gadd 2009). Käytännössä kyse on siis elektrostaattisesta adsorptiosta. Sisä- ja ulkokehäkompleksin muodostuminen metallin ja orgaanisen ligandin välille on esitetty kuvassa 2.



**Kuva 2.**  $\text{Fe}^{3+}$ :n kompleksoituminen mielivaltaisen hiiliketjun (R) karboksyyliiryhmän kanssa sekä hydrataatiokehänsä (ulkokehäkompleksi) että suoraan elektronien välityksellä (sisäkehäkompleksi). Sisäkehäkompleksoitumisessa syrjäytettyä vesiligandia ei ole esitetty kuvassa.

**Ioninvaihto** on prosessi, jossa ionin pidättyessä adsorptiopinnalta desorboituu varaukseltaan vastaava määrä ioneja ja pidättynyt ioni voi myöhemmin desorboitua ja vaihtua toiseen (Dąbrowski 2001). Ioninvaihtoa pidetään usein adsorptiosta erillisenä, joskin hyvin samankaltaisena prosessina (Worch 2012, s. 8; Hokkanen ym. 2016). Tässä työssä ioninvaihtoa tarkastellaan adsorptioprosessina. Useissa artikkeleissa ei ioninvaihtoa käsiteltäessä oteta kantaa siihen, pidättyykö ioni adsorbenttiin elektrostaattisesti vesikehänsä välityksellä vai spesifisesti muodostamalla koordinaatiokompleksin adsorbentin kanssa (esim. Saito & Isogai 2005). Toisaalta ioninvaihto ja spesifi kompleksoituminen erotellaan kuitenkin usein omiksi mekanismeikseen, vaikka tarkasteltaisiinkin ionin kiinnittymistä samaan funktionaaliseen ryhmään kuten karboksylaattiin (Gao ym. 2018). Joskus ioninvaihto voi myös tarkoittaa nimenomaan spesifiä kompleksoitumisreaktiota (Maatar & Boufi 2015). Boyd ym. (1947) perustelevat ioninvaihtoreaktion kemiallista luonnetta adsorbaatin taipumuksella pidättyä adsorptiopinnalle yhden kerroksen paksuudelta. Yhteenvetona voidaan todeta, että ioninvaihto on toiminnallisesti määritelty käsite, jonka sitoutumismekanismeja ja -voimakuutta koskevat tulkinnat vaihtelevat.

## 2.1.2 Adsorptioisotermit

Adsorptiota voidaan tutkia ja mallintaa adsorptioisotermien avulla. Isotermeillä kuvataan adsorboitunutta adsorbaatin määrää ( $q_e$ ) liuosfaasiin jääneen pitoisuuden eli tasapainoliuoksen pitoisuuden ( $C_e$ ) funktiona vakio­lämpötilassa. Adsorptiokokeiden tulokset voidaan esittää graafisesti edellä mainittujen muuttujien avulla ja lisäksi tuloksiin voidaan sovittaa erilaisia isotermimalleja. Selluloosasta valmistettujen adsorbenttien yhteydessä yleisesti käytettyjä malleja ovat etenkin Langmuirin ja Freundlichin isotermit (Gadd 2009; Hokkanen ym. 2018).

**Langmuirin isotermin** (Kaava 3) taustaoletuksena on, että adsorptiokohdat ovat homogeenisia ja ettei adsorptioenergia muutu adsorptiopinnan täytyessä. Adsorbaatit eivät saa vuorovaikuttaa keskenään ja malli kuvaa yksikerroksista, kemiallista adsorptiota. Mallin mukaan adsorptiolla on maksimi, joka saavutetaan aktiivisten adsorptiokohtien täytyessä (Lima ym. 2015, s. 36; Hokkanen ym. 2018).

$$q_e = \frac{K_L \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}, \quad (3)$$

missä  $q_e$  = adsorption määrä tasapainokonsentraatiossa (mmol/g)  
 $K_L$  = Langmuirin tasapainovakio (l/mmol)  
 $Q_{\max}$  = adsorptiokapasiteetti (mmol/g)  
 $C_e$  = tasapainokonsentraatio (mM).

**Freundlichin isotermin** (Kaava 4) on puhtaasti empiirinen malli ja sitä voidaan käyttää myös heterogeenisten systeemien mallintamiseen (Gadd 2009; Lima ym. 2015, s. 37). Mallin oletuksena on, että adsorptiovoimakkuus muuttuu adsorbaattipitoisuuden kasvaessa johtuen adsorbaattien välisistä vuorovaikutuksista ja adsorbentin aktiivisten kohtien heterogeenisestä jakaumasta. Malli mahdollistaa siten myös adsorption usean molekyylikerroksen paksuudelta (Haghseresht & Lu 1998; Lima ym. 2015, s. 37; Suopajarvi ym. 2015).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (4)$$

missä  $K_f$  = Freundlichin tasapainovakio ( $\text{mmol}^{1-1/n} / \text{g l}^{1/n}$ )  
 $n$  = vakio.

Freundlichin tasapainovakio  $K_f$  kuvaa adsorbentin suhteellista adsorptiokapasiteettia ja  $1/n$  puolestaan adsorptioprosessin luonnetta ja voimakkuutta sekä adsorbentin aktiivisten kohtien jakaumaa (Haghseresht & Lu 1998; Suopajarvi ym. 2015; Hokkanen ym. 2018). Mitä pienempi  $1/n$  on, sitä nopeammin adsorptiovoimakkuus heikkenee tasapainoliuoksen pitoisuuden kasvaessa. Tämä voi johtua esimerkiksi pinnan heterogeenisyydestä tai adsorptiokohtien nopeasta täyttymisestä, ja on tyypillistä kemiallisen adsorption tapauksessa (Haghseresht & Lu 1998). Kun  $1/n = 1$ , adsorptiokohtien voidaan olettaa olevan keskenään samanlaisia ja adsorption voimakkuus ei riipu adsorbaattien tiheydestä pinnalla. Lopuksi, jos  $1/n > 1$ , adsorptio voimistuu adsorbaatin tiheyden kasvaessa adsorptiopinnalla (Gadd 2009; Suopajarvi ym. 2015).

### 2.1.3 Ionien adsorptio-ominaisuudet

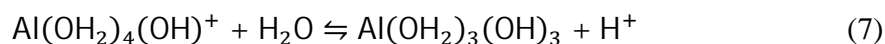
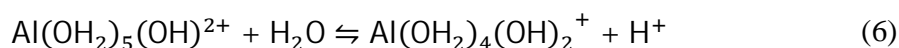
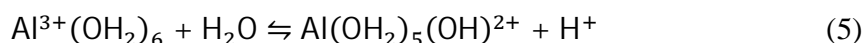
Ionien adsorption voimakkuus riippuu niiden varauksesta, ionisäteestä ja elektronikuorten rakenteesta sekä adsorbentin ominaisuuksista. Ionin ja vastakkaisesti varautuneen adsorbentin välisten voimien ollessa elektrostaattisia, mutta suuruusluokaltaan kemiallisen sidoksen voimakkuutta pienempiä, muodostuu ulkokehäkomplekseja. Elektrostaattiseen adsorptioon vaikuttaa ennen kaikkea pidäytyvän ionin varaus, jonka kasvaessa vaikuttavat elektrostaattiset voimat ovat suurempia ja adsorptioaffiniteetti vastakkaisesti varautuneille pinnoille kasvaa. Saman varauksen omaavien ionien adsorptio taas riippuu niiden hydratoituneesta säteestä, jonka kasvaessa ionin varaustiheys pienenee (Strawn ym. 2015, s.258). Hydratoituneiden säteiden määrittäminen on kuitenkin käytännössä hyvin hankalaa ja kirjallisuudessa esitetyissä arvoissa on suurta vaihtelua. Luotettavampaa onkin vertailla saman varauksen omaavien ionien adsorptiotaipumusta hydrataatioentalpioiden ( $\Delta H_{\text{hyd}}^0$ ) eli hydrataation voimakkuuden perusteella (Richens 1997, s. 5; Strawn ym. 2015, s. 38). Mitä negatiivisempi

kationin hydrataatioentalpia on, sitä heikommin kationi yleensä adsorboituu pidättävälle pinnalle (Jenny & Reitemeier 1934).

Siirtymämetallit, raskasmetallit sekä monet monivalenttiset metallikationit voivat muodostaa ligandien kanssa myös sisäkehäkomplekseja (Pearson 1963; Richens 1997, s. 63; Rayner-Canham & Overton 2010). Monivalenttisten kationien suuri varaustiheys mahdollistaa kemiallisen sidoksen muodostumisen kannalta riittävän voimakkaan vuorovaikutuksen adsorbentin kanssa. Lisäksi metallien kyky muodostaa spesifisiä komplekseja happea sisältävien ligandien kanssa on yhteydessä niiden taipumukseen hydrolysoitua vesiliuoksessa. Näiden reaktioiden on esitetty olevan keskenään analogisia, sillä niissä muodostuvat koordinaatiosidokset ovat keskenään samanluonteisia (Essington 2015, s. 368). Hydrolyysissä metallikationien hydrataatiokehän vesimolekyylit vapauttavat liuokseen vaihteittain yhden tai useamman protonin, jolloin muodostuu metalli-hydroksidikompleksi. Siirtymämetallien spesifistä kompleksoitumista edesauttaa varauksen lisäksi niin kutsuttu ligandikenttästabilisaatio ja kationien d-elektronikuorten muokkautuvuus (Smith & Martell 1987). Monet raskasmetallit taas ovat niin kutsuttuja pehmeän happoluonteen kationeja, joiden elektronikuori on sähkökentässä helposti polarisoituva. Polarisoituvuus lisää elektronipilven muokkautuvuutta, mikä edesauttaa kovalenttisten sidosten muodostumista (Pearson 1963).

Ionien varauksen vaikutusta adsorptioon voidaan tarkastella isoelektronisen sarjan avulla. Tällaisen muodostavat Terrafamen kaivosvesissäkin esiintyvät  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ja  $\text{Al}^{3+}$ . Kaikilla sarjan kationeilla on sama elektronikonfiguraatio, mutta niiden varaus kasvaa siirryttäessä jaksollisen järjestelmän periodissa vasemmalta oikealle. **Natrium** kuuluu alkalimetalleihin, joiden hapetusluku ja ionin varaus on aina +1, ionisäde on suuri ja varaustiheys pieni monivalenttisiin kationeihin verrattuna (Taulukko 1.).  $\text{Na}^+$ :n hydrataatioentalpian itseisarvo on alkalimetallien ryhmässä suuri, joten natrium hydratoituu verrattain voimakkaasti (Ohtaki & Radnai 1993; Essington 2015, s. 186). Tämän sekä  $\text{Na}^+$ :n alhaisen varaustiheyden takia myös sen muodostamat suolat ovat erittäin liukoisia eikä niitä saada poistettua teollisuuden prosessivesistä saostamalla (Venäläinen & Hartikainen 2017a).

**Magnesium** on maa-alkalimetalli, jonka hapetusluku ja ionin varaus on +2. Suuremman varauksensa ansiosta  $\text{Mg}^{2+}$  pidättyy negatiivisesti varautuneille adsorptiopinnoille huomattavasti  $\text{Na}^+$ :a tehokkaammin.  $\text{Mg}^{2+}$ :n varaustiheys on myös muihin maa-alkalimetalleihin verrattuna suuri ja se voikin kompleksoitua ligandien kanssa myös spesifisesti (Dudev ym. 1999; Wolf & Cittadini 2003).  $\text{Mg}^{2+}$ :n spesifinen kompleksoituminen on kuitenkin yleensä sen elektrostaattiseen adsorptioon verrattuna vähäistä (Richens 1997, s. 62). Selvästi suuremman varaustiheyden omaavan kolmenarvoisen **alumiinin** elektrostaattinen pidättyminen on sarjan metalleista kaikkein tehokkainta, minkä lisäksi  $\text{Al}^{3+}$  polarisoi ligandeja ja muodostaa niiden kanssa herkemmin myös kovalenttisia sidoksia (Rayner-Canham & Overton 2010, s. 97).  $\text{Al}^{3+}$  myös hydrolysoituu vesiliuoksessa, jolloin muodostuu alumiinihydroksideja (Kaavat 5, 6 ja 7) (Ohtaki & Radnai 1993; Strawn ym. 2015, s. 98). Todellisuudessa  $\text{Al}^{3+}$ :n toinen ja kolmas hydrolyysireaktio ovat kaavojen 6 ja 7 mukaisia reaktioita monimutkaisempia, sillä hydrolyysituotteet voivat myös polymerisoitua keskenään (Strawn ym. 2015, s. 98). Hydrolyysissä vapautuneet protonit happamoittavat liuoksia, minkä seurauksena alumiini-suolojen vesiliuokset ovat happamia.  $\text{Al}^{3+}$ :n ensimmäisen protonin irtoamista kuvaava tasapainovakio  $\text{pK}_a$  on 5,02 (Lindsay 1979, s. 36). Hydrolyysireaktioissa muodostuva  $\text{Al}(\text{OH})_3$  on niukkaliukoinen ja  $\text{Al}^{3+}$  alkaakin saostua pH:n noustessa yli viiden (Strawn ym. 2015, s. 98).



Elektronirakenteen vaikutusta adsorptioon voidaan tarkastella ottamalla vertailuun mukaan myös siirtymämetalleja. Sekä **raudan** että **mangaanin** hapetusasteet vaihtelevat siirtymämetalleille tyypillisesti ja molemmat ovat herkkiä redox-olosuhteiden muutoksille. Hapellisissa ja happamissa olosuhteissa rautakationi esiintyy vedessä kolmenarvoisena ionina (Stefánsson 2007), mutta hapettomissa olosuhteissa  $\text{Fe}^{3+}$  voi toimia elektronin vastaanotta-



jana pelkistyen  $\text{Fe}^{2+}$ :ksi (Johnson 2003).  $\text{Fe}^{3+}$ :n ionisäde ja varaustiheys ovat hyvin samantaisia kuin  $\text{Al}^{3+}$ :lla (Taulukko 1).  $\text{Fe}^{3+}$ -suolojen liueteissa syntyykin erittäin happamia suolaliuoksia, sillä  $\text{Fe}^{3+}$  hydrolysoituu jo hyvin alhaisessa pH:ssa ( $\text{pK}_{\text{a}1} = 2,19$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 5,69$ ) (Lindsay 1979, s. 130).  $\text{Fe}^{3+}$ :n hydroksidit ovat niukkaliukoisia, minkä seurauksena pH vaikuttaa oleellisesti raudan liukoisuuteen sekä liukoisten ionien varaukseen (Stefánsson 2007). Kun veden tai liuoksen pH on yli 4,  $\text{Fe}^{3+}$  hydrolysoituu ja saostuu tehokkaasti (Banks ym. 1997). **Mangaani** voi esiintyä ympäristössä hapetusasteilla +2, +3 ja +5, joista +2 on hyvin yleinen ja stabiili (Lindsay 1979, s. 151 ja 157).  $\text{Mn}^{2+}$  muodostaa vesiliuoksissa liukoisia suoloja, mutta hyvin emäksisissä olosuhteissa  $\text{Mn}^{2+}$  saostuu  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ :na (Rayner-Canham & Overton 2010, s. 182).

Eri metallien kompleksoitumistaipumusta voidaan vertailla metallin ja ligandin muodostamien kompleksien stabiilisuusvakioiden ( $K_{\text{ML}}$ ) avulla (Smith & Martell 1987). Etyleenidiamiinitetraetikkahapon (EDTA) rakenteessa on neljä karboksyyli ryhmää. Näiden ryhmien ja kahden typpi-atomin ansiosta EDTA on tehokas kelatoiva yhdiste. Metall-EDTA-kompleksien stabiilisuusvakioiden avulla voidaankin vertailla eri metallien kykyä muodostaa komplekseja karboksyyli-ryhmiä sisältävien orgaanisten yhdisteiden kanssa (Taulukko 1). Metallien kompleksoitumisaffiniteetti niiden  $K_{\text{ML}}$ -arvojen perusteella suurimmasta pienimpään on  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ .

**Taulukko 1.** Metallikationien hydratoitunut ja hydratoitumaton ionisäde, hydrataatioentalpia ( $\Delta H^0_{\text{hyd}}$ ) sekä metalli-EDTA-kompleksien stabiilisuusvakiot ( $\log K_{\text{ML}}$ ).

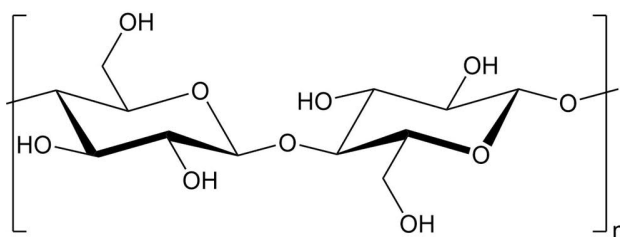
Kationi	Ionisäde <sup>a</sup> (pm)	Hydratoitunut säde <sup>b</sup> (pm)	$\Delta H^0_{\text{hyd}}$ <sup>c</sup> (kJ/mol)	Metalli-EDTA $\log K_{\text{ML}}$ <sup>d</sup>
$\text{Na}^+$	116	400–450	–405	1,66
$\text{Mg}^{2+}$	86	410–447	–1922	8,65
$\text{Al}^{3+}$	68	399–415	–4660	16,70
$\text{Mn}^{2+}$	81	417–443	–1845	13,95
$\text{Fe}^{3+}$	69	409–480	–4376	25,10

<sup>a</sup> Shannon (1976) <sup>b</sup> Ohtaki & Radnai (1993) <sup>c</sup> Essington (2015) <sup>d</sup> Anderegg (1977)

## 2.2 NFC adsorbenttina

### 2.2.1 Raaka-aineet ja valmistus

Selluloosa on yksi luonnossa yleisimmin esiintyvistä biopolymeereistä. Se on kasvien soluseinien lujuutta lisäävä polysakkaridi, joka muodostaa jopa noin 40–50 % puiden biomassan hiilestä. Selluloosapolymeeri koostuu yleensä muutamasta sadasta tai jopa tuhannesta lineaarisiksi ketjuiksi  $\beta$ -1,4 glykosididisidoksilla liittyneistä glukoosirenkaista (Kuva 3) (Fengel & Wegener 1989, s. 66). Glukoosirenkaiden hydroksyyli ryhmät (-OH) saavat aikaan selluloosan kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet kuten poolisuuden ja hydrofiilisyyden. OH-ryhmien välille muodostuu vetysidoksia, jotka kiinnittävät selluloosapolymeerit tiukasti toisiinsa muodostaen rakenteeltaan lujia, puolikiteisiä kimppuja (Fengel & Wegener 1989, s. 76; Hokkanen ym. 2016). Selluloosa ei liukene veteen, mutta hydratoituu voimakkaasti, mikä aiheuttaa kuitujen turpoamisen (Hokkanen ym. 2016).

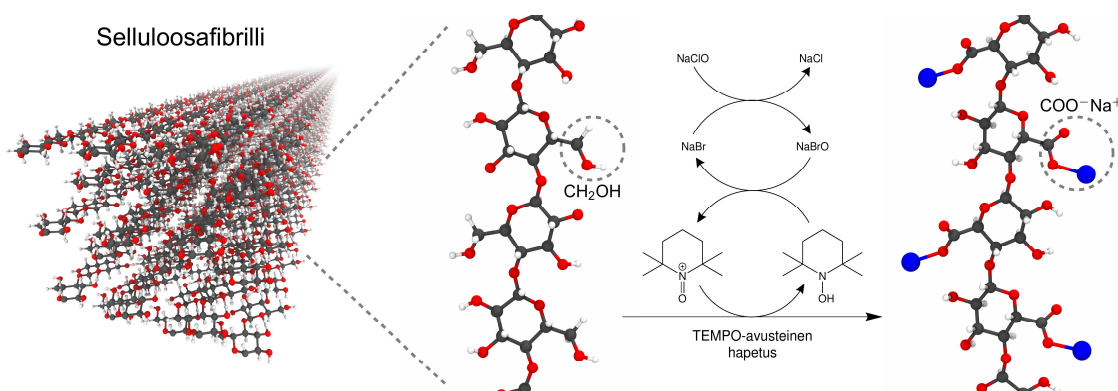


**Kuva 3.** Selluloosapolymeerin sellobioosiyksikkö eli kaksi toisiinsa glykosididisidoksella liitynyttä glukoosirengasta.

Selluloosaa ja sen ominaisuuksia on hyödynnetty etenkin puu- ja paperiteollisuudessa jo pitkään, mutta kiinnostus selluloosananomateriaaleja kohtaan kiihtyi vasta 2000-luvun alussa valmistusmenetelmien kehittyessä ja halventuessa (Charreau ym. 2013; Kangas 2014). Selluloosananomateriaalien terminologiasta julkaistiin standardi vasta vuonna 2017, joten saman kokoluokan ja tuotantotavan materiaaleista on sitä ennen voitu kirjallisuudessa käyttää useita erilaisia nimikkeitä (International Organization for Standardization 2017). Käytännössä nanopartikkelit ja kuidut voidaan jakaa kolmeen pääluokkaan: selluloosananokristalleihin (halkaisija: 5–70 nm; pituus: 100–250 nm), nanofibrilleihin/NFC:aan (halkaisija: 5–100 nm; pituus: useita mikrometrejä) sekä bakteeriselluloosaan (halkaisija: 20–100 nm) (Charreau ym. 2013; Hokkanen ym. 2016).

Nanokokoisten fibrillien tai kristallien valmistamiseksi selluloosakuidut on ensin eroteltava kemiallisesti puun muista ainesosista kuten ligniinistä ja hemiselluloosasta. Makromolekyylien pilkkominen edelleen pienemmiksi, mikro- tai nanokokoisiksi yksiköiksi, kasvattaa selluloosan ominaispinta-alaa, jolloin myös selluloosan rakenne muuttuu geelimäiseksi. Vahvat vetysidokset polymeerien OH-ryhmien välillä saavat yksittäiset selluloosafibrillit aggregoitumaan ja vaikeuttavat niiden erottelusta yksittäisiksi fibrilleiksi. Tämän takia selluloosafibrillien pintaa käsitellään edelleen kemiallisesti ennen niiden mekaanista erottelua (Lepoutre ym. 1976; Saito ym. 2007). Vaikka OH-ryhmät vaikeuttavat yksittäisten selluloosafibrillien erottelusta, niiden ansiosta selluloosan pintaan voidaan myös helposti liittää erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Selluloosafibrillien pinnalle yleisesti liitettäviä funktionaalisia ryhmiä ovat esimerkiksi karboksyyli-, amino- ja sulfonaattiryhmät (Orlando ym. 2002; Saito & Isogai 2005; O'Connell ym. 2008; Hokkanen ym. 2014; Suopajarvi ym. 2015; Hokkanen ym. 2016). Funktionaaliset ryhmät vähentävät polymeerien välistä adheesiota. Funktionalisointi voidaan saavuttaa erilaisilla kemiallisilla käsittelyillä kuten hapettamalla, esteröimällä, halogenoimalla tai liittämällä selluloosapolymeeriin erilaisia sivuketjuja niin kutsutulla *grafting*-menetelmällä. Tässä työssä tutustutaan tarkemmin TEMPO-menetelmällä hapetettuun NFC:aan.

TEMPO- eli 2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini-1-oksyli -avusteisella hapetuksella ja mekaanisella dispergaatiokäsittelyllä saadaan eroteltua selluloosafibrillejä, joiden ominaispinta-ala sekä pituuden ja leveyden suhde on suuri (Saito ym. 2007). Käsittelyssä selluloosakuidut lisätään natriumbromidia (NaBr) ja TEMPO-kemikaalia sisältävään vesiliuokseen, johon edelleen lisätään natriumhypokloriittia (NaClO) hapetuksen aloittamiseksi. Hapetuksessa pH ylläpidetään korkeana natriumhydroksidin (NaOH) avulla. Käsittelyssä muodostuneisiin karboksyyli-ryhmiin sitoutuu natriumia, mikä vähentää fibrillien välisiä keskinäisiä vuorovaikutuksia. Hapetuksessa selluloosan pintaan muodostuu myös aldehydyryhmiä (Saito ym. 2007). Valmistusprosessi on esitetty kaaviomaisesti kuvassa 4.



**Kuva 4.** Kaaviomalli selluloosan TEMPO-avusteisesta hapetuksesta, jossa selluloosan kuitumallin hiilen primääriset hydroksyyli-ryhmät hapetetaan karboksyyli-ryhmiksi ja joiden vety korvataan edelleen natriumilla. Okitan ym. (2010) mukaan.

### 2.2.2 NFC kationien ja anionien pidättäjänä

Selluloosan mekaaninen vahvuus, kemiallinen vakaus, hydrofiilisyyss sekä NFC:n suuri ominaispinta-ala mahdollistavat sen hyödyntämisen adsorptiosovelluksissa (Carpenter ym. 2015; Voisin ym. 2017). Selluloosan etuja ovat niin ikään sen hyvä saatavuus, alhainen hinta sekä adsorptiopinnan muokattavuus adsorboitavan haitta-aineen mukaan (Hokkanen ym. 2016). Pinnan varaus vaikuttaa oleellisesti siihen, minkälaisia aineita selluloosa adsorboi (Saito & Isogai 2005; Sehaqui ym. 2014; Hokkanen ym. 2016). Anionisoidun NFC:n on havaittu pidättävän kationimuotoisia metalleja tehokkaasti sekä puhtaista metallisuolaliuoksista (Saito & Isogai 2005; Hokkanen ym. 2013; Sehaqui ym. 2014) että happamista metallilipitoisista kaivosvesistä (Venäläinen & Hartikainen 2017a, 2017b, 2018).

NFC:n adsorptiokyvyn on raportoitu riippuvan voimakkaasti metalliliuoksen pH:sta ja paras tulos on yleensä saavutettu pH:ssa 5–6 (Sehaqui ym. 2014; Suopajarvi ym. 2015; Gao ym. 2018). Tämä johtuu NFC:n funktionaalisten ryhmien deprotonoitumisesta (karboksyyli-ryhmien  $pK_a \approx 5$ ) (Lide 2005), sillä muodostunut negatiivinen pinta vetää puoleensa kationimuotoisia metalleja. Adsorption voimakas riippuvuus pH:sta viittaakin kationien elektrostaattiseen pidättymiseen (Hokkanen ym. 2013; Isobe ym. 2013; Kardam ym. 2014; Sehaqui ym. 2014; Gao ym. 2018). Kationit voivat kuitenkin pidäytyä myös NFC:n OH-ryhmiin heikoin elektrostaattisin vuorovaikutuksin (Isobe ym. 2013; Kardam ym. 2014) tai

muodostamalla spesifisiä komplekseja adsorbentin kanssa (Venäläinen & Hartikainen 2017b; Gao ym. 2018; Venäläinen & Hartikainen 2018). Jos liuoksen pH nousee hyvin korkeaksi, osa metalleista saostuu. Tällöin adsorption ja saostumisen kautta liuosfaasista poistuneita metallimääriä ei voida erottaa toisistaan. Metallit ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisia, joten myös adsorption kannalta optimaalinen pH vaihtelee (Hokkanen ym. 2013).

Tutkimuksissa metallien lähtöpitoisuudet ovat yleensä olleet hyvin matalia. Laimeiden liuosten käyttö johtuu oletettavasti siitä, että adsorptiota on haluttu tarkastella ideaaliliuosta mahdollisimman paljon muistuttavissa olosuhteissa. Tällöin adsorbaattien keskinäiset sekä adsorbaattien ja elektrolyyttiliuoksen ionien väliset vuorovaikutukset voidaan olettaa minimaalisiksi. Korkeissa suolapitoisuuksissa liuoksen ionien väliset vuorovaikutukset voivat kuitenkin olla adsorption kannalta merkityksellisiä (Dąbrowski 2001; Kanduć ym. 2017). Metallien onkin havaittu pidättyvän heikommin monimetalliliuoksista (Sehaqui ym. 2014; Gao ym. 2018). Ilmiötä on perusteltu metallikationien kilpailulla adsorptiopaikoista (Gao ym. 2018). Myös elektrolyytin muut ionit voivat kilpailla kiinnittymispaikoista haitta-aineiden kanssa (Maatar & Boufi 2015), mutta aihetta on tutkittu NFC:n yhteydessä vielä tois- taiseksi vähän.

Suurin osa NFC:n metallinpidätyskykyä käsittelevistä tutkimuksista on keskittynyt raskasmetalleihin, mikä on ymmärrettävää niiden akuutin toksisuuden takia (Saito & Isogai 2005; Hokkanen ym. 2013; Sehaqui ym. 2014). Tutkimuksissa raskasmetalleista on saatu poistettua jopa 80–100 % (Hokkanen ym. 2013; Yu ym. 2013; Kardam ym. 2014; Gao ym. 2018). Samojenkin metallien pidättymisessä on kuitenkin huomattavia eroja eri tutkimusten välillä (esim. kadmium (Cd): Hokkanen ym. 2013; Yu ym. 2013). Isoben ym. (2013) tutkimuksessa  $\text{Fe}^{3+}$ :aa pidättyi NFC:aan tutkittuja raskasmetalleja (Zn, Cd ja Cs) vähemmän. Metallien lähtökonsentraatiot eivät kuitenkaan olleet keskenään yhtä suuria, joten metallien välinen vertailu on hankalaa. Myös muun muassa kalsiumin ( $\text{Ca}^{2+}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$ :n ja  $\text{Al}^{3+}$ :n pidättymistä on tutkittu puhtaista metalliliuoksista.  $\text{Ca}^{2+}$ :a pidättyi NFC:aan selvästi kahta jälkimmäistä enemmän (Saito & Isogai 2005). Metallikationien erilaisen adsorptioaffiniteetin on arvioitu riippuvan niiden elektronegatiivisuudesta (Saito & Isogai 2005), kovalenttisesta indeksistä

( $x^2 \cdot r$ ,  $x$  = elektronegatiivisuus ja  $r$  = ionisäde) (Gao ym. 2018), hydrataatioluvusta ja -säteestä (Hokkanen ym. 2013) sekä ionipotentiaalista ( $Z/r$ ,  $Z$  = ionin varaus) (Hokkanen ym. 2014).

Vaikka adsorptio yleensä heikkenee huomattavasti pH:n laskiessa, Venäläinen ja Hartikainen (2017b, 2018) huomasivat, että NFC adsorboi metalleja myös happamasta (pH 3,2) monimetallivedestä, jonka kationikonsentraatio oli hyvin korkea (yli 500 mM). Metalleja adsorboitui samassa suhteessa niiden alkuperäisiin konsentraatioihin verrattuna (Venäläinen & Hartikainen 2017b, 2018). Myös erittäin liukoista ja alkalikäsittelyssä saostumatonta  $\text{Na}^+$ :a adsorboitui sekä happamasta että loppuneutraloidusta prosessivedestä (Venäläinen & Hartikainen 2017a, 2017b). Tulos on lupaava, sillä jos erittäin liukoista  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saataisiin poistettua prosessivesistä NFC:n avulla, myös sisävesien suolaantumista voitaisiin ehkäistä (Venäläinen & Hartikainen 2017a). Toistuva NFC-käsittely myös hieman nosti puhdistettavan prosessiveden pH:ta, minkä epäiltiin johtuvan hydrolysoituvien kationien ( $\text{Fe}^{3+}$  ja  $\text{Al}^{3+}$ ) pitoisuuksien alenemisesta (Venäläinen & Hartikainen 2018).

Venäläinen ja Hartikainen (2017a, 2017b, 2018) sekä Gao ym. (2018) ovat tutkineet NFC:n kykyä adsorboida vedestä kationien lisäksi myös sulfaattia. Venäläisen ja Hartikaisen (2017b, 2018) tutkimuksissa sulfaatin mukana adsorptiopinnalle pidähtynyt negatiivinen varaus oli likimain yhtä suuri adsorboituneiden kationien positiivisen varauksen kanssa. Sulfaatti pidähtyi siis NFC:aan todennäköisesti elektrostaattisesti. Myös Gaon ym. (2018) tutkimuksessa sekä negatiivisesti että positiivisesti varautuneita funktionaalisia ryhmiä sisältävään NFC:aan adsorboitui sulfaattia.

### 3 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET

Tämän maisterintutkielman tavoitteena oli tutkia NFC:n kykyä adsorboida ominaisuuksiltaan erilaisia metallikationeja sekä selvittää vallitsevia adsorptiomekanismeja ja niihin vaikuttavia tekijöitä. Adsorption tutkimiseksi suoritettiin koe, jossa ionien pidähtymistä tarkasteltiin suhteessa metallisuolaliuosten metallipitoisuuteen. Venäläinen ja Hartikainen (2017b, 2018) ovat epäilleet, että korkeissa suolapitoisuuksissa metallit kiinnittyvät NFC:n pintaan elektrostaattisen ioninvaihdon lisäksi myös ligandinvaihdolla. Havainnon takia myös tämä

tutkimus suoritettiin väkevillä metallisuolaliuoksilla. Venäläisen ja Hartikaisen (Venäläinen & Hartikainen 2017a, 2017b, 2018) tutkimusten metalleista tähän kokeeseen valittiin yhdenarvoinen  $\text{Na}^+$ , kahdenarvoiset  $\text{Mg}^{2+}$  ja  $\text{Mn}^{2+}$  sekä kolmenarvoiset  $\text{Fe}^{3+}$  ja  $\text{Al}^{3+}$ . Kahden- ja kolmenarvoisista metalleista toinen oli siirtymämetalli ( $\text{Mn}^{2+}$  ja  $\text{Fe}^{3+}$ ). Kaikkien metallien sekä niiden vasta-anionien adsorptiota tutkittiin sulfaatti- ja kloridiliuoksilla.

Tutkimuksella haluttiin selvittää miten a. liuoksen metallipitoisuus, b. metallikationin valenssi, c. elektronirakenne sekä d. metallisuolan vasta-anioni vaikuttavat NFC:n kykyyn adsorboida kationeja liuosfaasista. Koska ionien valenssin ja elektronirakenteen tiedetään vaikuttavan oleellisesti niiden kykyyn kompleksoitua adsorbentin kanssa, pyrittiin erilaisten metallikationien adsorptioisotermejä analysoimalla selvittämään vallitsevia adsorptiomekanismeja. Taustaselvityksenä tutkimuksessa tarkasteltiin myös NFC-käsittelyn mahdollisesti aiheuttamia muutoksia metallisuolaliuosten pH:ssa.

Tutkimuskysymysten ratkaisemiseksi asetettiin seuraavat hypoteesit:

- i. Liuosten metallipitoisuuden kasvaessa NFC adsorboi enemmän metallikationeja, kunnes adsorboituminen tasaantuu korkeimmissa pitoisuuksissa adsorbentin saturoituessa.
- ii. Ionin korkea valenssi tehostaa adsorptiota, minkä seurauksena NFC-käsittelyllä liuosfaasista poistuneen metallin määrä kasvaa metallikationin varauksen kasvaessa. Siirtymämetalleja adsorboituu enemmän kuin vastaavan varauksen omaavia pääryhmän metalleja, koska ne voivat elektronirakenteensa ansiosta muodostaa myös sisäkehäkomplekseja NFC:n kanssa. EDTA-metallikompleksien stabiilisuusvakioiden perusteella kationien adsorptiomäärät kasvavat seuraavasti:  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$ .
- iii.  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorboituu NFC:aan positiivisesti varautuneiden metallikationien välityksellä elektrostaattisesti. Kloridia ( $\text{Cl}^-$ ) adsorboituu huomattavasti

$\text{SO}_4^{2-}$ :a vähemmän sen pienen varauksen ja varaustiheyden takia. Sulfaattisuolojen vasta-anionin suurempi negatiivinen varaus saattaa edesauttaa myös kationien pidättymistä kloridisuoloihin verrattuna.

- iv. NFC-käsittely joko hieman nostaa metallisuolaliuosten pH:ta tai pH säilyy muuttumattomana.

## 4 AINEISTO JA MENETELMÄT

### 4.1 NFC

Tutkittava NFC oli UPM-Kymmene Oyj:n valmistamaa ja toimittamaa, TEMPO-avusteisesti hapetettua ja mekaanisesti dispergoitua NFC-geeliä. Sen kuiva-ainepitoisuus oli 2,7 % (m/m) ja karboksyyliyhymien tiheys 1 mmol COOH / g kuiva-ainetta (Venäläinen & Hartikainen 2017a, 2017b, 2018). Karboksyyliyhymien tiheys oli määritetty konduktiometrillä titrausmenetelmällä SCAN-CM 65:02 (Scandinavian Pulp ym. 2002). NFC-geelin laimentamisen on havaittu parantavan geelin kykyä adsorboida haitta-aineita (Venäläinen & Hartikainen 2017b). Tästä syystä geeliä laimennettiin edelleen MilliQ-vedellä suhteessa 1:1,5 (m/V). Geelin annettiin hydratoitua kylmässä noin viikon ajan. Geelilaimennoksen kuiva-ainepitoisuus määritettiin NFC-geeliä kuivattamalla (60 °C, 24 h) ja geelin lopullinen kuiva-ainepitoisuus oli 1,0 % (m/m).

### 4.2 Adsorptiokoe

Adsorptiokokeessa tarkasteltiin  $\text{Na}^+$ :n,  $\text{Mg}^{2+}$ :n,  $\text{Mn}^{2+}$ :n,  $\text{Al}^{3+}$ :n ja  $\text{Fe}^{3+}$ :n adsorptiota NFC-geeliin eri vahvuisista liuoksista, jotka valmistettiin sekä metallien sulfaatti- että kloridisuoloista. Kokeessa määritettiin myös pidättyneen  $\text{SO}_4^{2-}$ :n määrä sekä adsorboitunut  $\text{Cl}^-$ -pitoisuus esikokeen omaisesti (kaksi rinnakkaista) liuossarjan laimeimmista ja väkevimmistä jäsenistä. Lisäysliuosten nimelliset metallipitoisuudet olivat 0, 50, 100, 200, 400, 600 ja 800 mM. Jokaisesta koejäsenestä tehtiin kolme rinnakkaista ja kolme kontrollikoetta (Taulukko



2). Kontrollinäytteet olivat liuoksia, joita käsiteltiin varsinaisten näytteiden tapaan, mutta ilman NFC-käsittelyä. Koeasetelma on esitetty taulukossa 2.

**Taulukko 2.** Adsorptiokokeen koeasetelma. Tutkittavat metallikationit, niiden vastaionit ja kationin pitoisuus liuoksessa (mM) sekä suoritettut käsittelyt (NFC = 1,0 % NFC-käsittely). x = rinnakkaisten näytteiden lukumäärä.

Metalli	Anioni	Pitoisuus (mM)	Käsittely	x
Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>	0, 50, 100, 200, 400, 600 & 800	NFC Kontrolli	3
Mg <sup>2+</sup>				
Mn <sup>2+</sup>				
Fe <sup>3+</sup>				
Al <sup>3+</sup>				

Metallisuolaliuoksia pipetoitiin kutakin 50 ml omaan 100 ml sentrifugiputkeensa ja putkiin injektoitiin ruiskulla 10 ml 1,0 % NFC-geeliä. Injektoitu NFC-geeli flokkuloitui metallisuolaliuoksissa (Kuva 5).<sup>1</sup> Putket suljettiin ja liuoksia sekoitettiin kääntämällä putkia ylösalaisin varovasti kolme kertaa muodostuneiden flokkien kuitenkin rikkoutumatta. Liuoksen annettiin reagoida geelin kanssa 10 minuuttia, minkä jälkeen liuos suodatettiin sininauhasuodattimen (Whatman type 589/3) läpi Plastex-pulloon. Suodoksia säilytettiin kylmässä (+5 °C). Kaikista näytteistä mitattiin pH (Mettler Toledo T70 titrator).

<sup>1</sup>Flokkulaation myötä NFC-geelistä mahdollisesti vapautuvan veden aiheuttamaa liuosten laimenemista arvioitiin pienimuotoisella kokeella, jonka suoritus ja tulokset on esitetty liitteessä 1.



**Kuva 5.** Lasipullossa (vas.) on tämän tutkimuksen laimentamatonta NFC-geeliä (kuiva-ainepitoisuus 2,7 %). Kun NFC:aa injektoidaan rautaliuokseen (oik.), NFC flokkuloiutuu ja muodostaa vaaleita höytäleitä. Kellolasin päällä (edessä) olevan NFC:n kuiva-ainepitoisuus on 19 %.

Liuosten metalli- ja sulfaattirikkipitoisuudet mitattiin ICP-OES-laitteella (*Inductively coupled plasma – optical emission spectrometer*, ICP-OES Thermo Scientific iCAP 6000). Liuosten sisältämän rikin oletettiin olevan kokonaisuudessaan peräisin sulfaatista. Mittauksissa ajettiin 20 näytteen välein tunnetun pitoisuuden näyte (QC = *quality control*), jolla tarkkailtiin mittausten onnistumista ja luotettavuutta. Mittauksia varten luotiin menetelmä, jota testattiin syksyllä 2018 suoritettussa esikokeessa ja muokattiin varsinaista koetta varten. Keväällä 2019 ICP-OES-laitteen kanssa ilmeni kuitenkin merkittäviä mittausteknisiä ongelmia, eikä laite toiminut vakaasti. Ongelmien epäiltiin johtuvan käytetystä V-groove sumuttimesta, jota käytetään tyypillisesti mitattaessa suolapitoisuudeltaan korkeita liuoksia. Näytteet päädyttiin mittaamaan uudelleen Cocentric-sumuttimella syys-lokakuussa 2019. Uusintamittauksissa käytetyt aallonpituudet olivat: Na 589,5 nm; Mg 585,2 nm; Mn 259,3 nm; Fe 238,2 nm; Al 309,2 nm ja S 180,7 nm. Natriumin ja magnesiumin pitoisuudet mitattiin radiaalisesti ja muut alkuaineet aksiaalisesti. Mangaaniliuosten analyysi ei edelleenkään onnistunut luotettavasti, joten  $\text{Mn}^{2+}$  jätetään pois jatkotarkastelusta.

Valmistettujen lisäysliuosten konsentraatiot erosivat liuossarjojen tavoitelluista (nimellistä) konsentraatioista.  $\text{MgSO}_4$ - ja  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -liuosten alhaisemmat pitoisuudet aiheutuivat siitä, ettei kemikaalia kuivattu uunissa ennen punnitusta, vaikka liuosten konsentraatio laskettiin kemikaalipurkissa ilmoitetusta kidevedettömästä moolimassasta. ICP-OES-laitteella mitatut lisäysliuosten konsentraatiot on esitetty taulukossa 3. Metallisuolaliuosten pH-arvoja ei puskuroitu, minkä takia myös liuosten pH:t olivat erilaisia. Rautaliuosten pH vaihteli välillä 1,0–2,9 ja alumiiniliuosten välillä 2,1–3,4. Natriumliuosten ja  $\text{MgSO}_4$ -liuosten pH:t olivat keskimäärin noin 4–5, kun taas  $\text{MgCl}_2$  liuosten pH-arvot olivat huomattavan korkeita, jopa yli kahdeksan.  $\text{MgCl}_2$ -liuosten valmistamiseen käytetty suola oli kidevedetön ja siksi myös erittäin hygroskoppinen, minkä vuoksi se reagoi voimakkaasti veden kanssa.  $\text{MgCl}_2$ :n äkillisen hydrataation aiheuttama korkea lämpötila ja paine saivat aikaan magnesiumkarbonaattien muodostumisen liuoksiin (Mitsuhashi ym. 2005), mikä selittää liuosten korkeat pH-arvot. Kaikkien liuosten pH:t on ilmoitettu taulukossa 4.

**Taulukko 3.** Adsorptiokokeen metallisuolaliuosten toteutuneet metallipitoisuudet  $C_x$  (mM), missä x = lisäysliuoksen nimellinen metallipitoisuus (mM).

Suola	$C_{50}$	$C_{100}$	$C_{200}$	$C_{400}$	$C_{600}$	$C_{800}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	55	110	215	440	700	915
$\text{NaCl}$	55	105	210	425	660	890
$\text{MgSO}_4$	40	80	160	325	490	655
$\text{MgCl}_2$	55	105	225	445	680	900
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	45	95	185	385	575	775
$\text{FeCl}_3$	55	115	225	475	705	930
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	65	130	275	550	820	1090
$\text{AlCl}_3$	60	125	250	525	870	1020

**Taulukko 4.** Adsorptiokokeen metallisuolaliuosten kontrollinäytteiden pH-arvot  $\text{pH}_x$  (keskiarvo  $\pm$  keskihajonta), missä  $x$  = lisäysliuoksen nimellinen metallipitoisuus (mM).

Suola	$\text{pH}_{50}$	$\text{pH}_{100}$	$\text{pH}_{200}$	$\text{pH}_{400}$	$\text{pH}_{600}$	$\text{pH}_{800}$
$\text{Na}_2(\text{SO}_4)$	$4,3 \pm 0,0$	$4,3 \pm 0,0$	$4,5 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,0$	$4,5 \pm 0,0$	$4,6 \pm 0,0$
$\text{NaCl}$	$4,1 \pm 0,0$	$4,2 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,0$	$4,0 \pm 0,1$
$\text{MgSO}_4$	$4,4 \pm 0,0$	$4,4 \pm 0,0$	$4,5 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$
$\text{MgCl}_2$	$4,7 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,0$	$6,2 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,8$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$2,3 \pm 0,0$	$1,9 \pm 0,0$	$1,7 \pm 0,0$	$1,4 \pm 0,0$	$1,3 \pm 0,0$	$1,2 \pm 0,0$
$\text{FeCl}_3$	$2,0 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,0$	$1,6 \pm 0,0$	$1,4 \pm 0,0$	$1,2 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,0$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$3,3 \pm 0,0$	$3,4 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$	$2,7 \pm 0,0$	$2,6 \pm 0,0$
$\text{AlCl}_3$	$3,4 \pm 0,0$	$3,1 \pm 0,0$	$2,9 \pm 0,0$	$2,6 \pm 0,0$	$2,3 \pm 0,0$	$2,1 \pm 0,0$

Nimellisiltä pitoisuuksiltaan 50 ja 800 mM  $\text{NaCl}$ -,  $\text{MgCl}_2$ - ja  $\text{FeCl}_3$ -liuoksista teetettiin kloridianalyysi SYNLAB Analytics & Services Finland Oy:n laboratoriossa. Kunkin liuoksen kloridipitoisuus määritettiin potentiometrisesti kahdesta rinnakkaisesta NFC-käsitelystä ja kontrollinäytteestä.

NFC:aan adsorboituneiden kationien ja anionien määrä laskettiin kaavalla 8 ja NFC-käsitellyllä saavutettu metallien ja anionien suhteellinen poistuma ( $R$ ) liuoksista kaavalla 9.

$$q_e = V_{\text{liuos}} \cdot \frac{C_{\text{kontrolli}} - C_{\text{NFC}}}{\text{ka-\%} \cdot m_{\text{NFC}}}, \quad (8)$$

missä

$V_{\text{liuos}}$  = liuoksen tilavuus (l)

$C_{\text{kontrolli}}$  = kontrollinäytteiden pitoisuus (mM)

$C_{\text{NFC}}$  = NFC-käsiteltyjen näytteiden pitoisuus (mM)

$m_{\text{NFC}}$  = NFC-geelin massa (g)

ka-% = kuiva-aine kerroin.

$$R = 100 \% \cdot \left( 1 - \frac{C_{\text{NFC}}}{C_{\text{kontrolli}}} \right), \quad (9)$$

missä

$R$  = suhteellinen poistuma (%).

NFC-geeliin adsorboituneen varauksen määrä laskettiin kertomalla  $q_e$  kationin tai anionin varauksella. Koska rautaa esiintyi liuoksissa oletettavasti sekä  $\text{Fe}^{3+}$ - että  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -ioneina ( $\text{pK}_a$  2,19), rautaliuoksista adsorboituneen positiivisen varauksen määrä laskettiin näiden varausten keskiarvolla 2,5. Rautaliuosten alhaisen pH:n perusteella sulfaatti-ionien oletettiin esiintyvän liuoksissa sekä  $\text{SO}_4^{2-}$ - että  $\text{HSO}_4^-$ -muodossa ( $\text{pK}_{a2}$  1,98; Lindsay 1979 s. 284), joten adsorboitunut negatiivinen varaus laskettiin kyseisissä liuoksissa osalajien keskiarvolla 1,5.

Kationien adsorptiota NFC-geeliin mallinnettiin Freundlichin isotermillä (Kaava 7). Kyseisen isotermin valittiin adsorbenttien heterogeenisten adsorptiokohtien takia. Freundlichin isotermin voidaan esittää myös lineaarisessa muodossa (Kaava 10), jolloin parametrit  $K_f$  ja  $1/n$  saadaan määritettyä lineaarisen regressioanalyysin avulla ( $\log K_f = \text{vakio}$ ,  $1/n = \text{kulmakerroin}$ ).

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (10)$$

### 4.3 Tilastolliset analyysit

Metallien suhteellisten poistumien varianssien yhtäsuuruutta eri vahvuisissa metallisuolojen liuoksissa testattiin Levenen testisuurella. Koska kaikkien liuosten variansseja ei voitu olettaa yhtä suuriksi, poistumia vertailtiin ei-parametrisella Kruskal-Wallis testisuurella. Pidättyneen negatiivisen varauksen suhdetta pidättyneeseen positiiviseen varaukseen testattiin lineaarisella regressioanalyysillä ja NFC-käsittelyn vaikutusta liuosten pH-arvoihin kahden riippumattoman otoksen t-testillä. Jälkimmäisen testin tulokset on esitetty liitteessä 2. Kaikissa testeissä merkitsevyystasoksi valittiin  $p = 0,05$  ja analyysit suoritettiin IBM SPSS Statistical-ohjelmalla (versio 25).

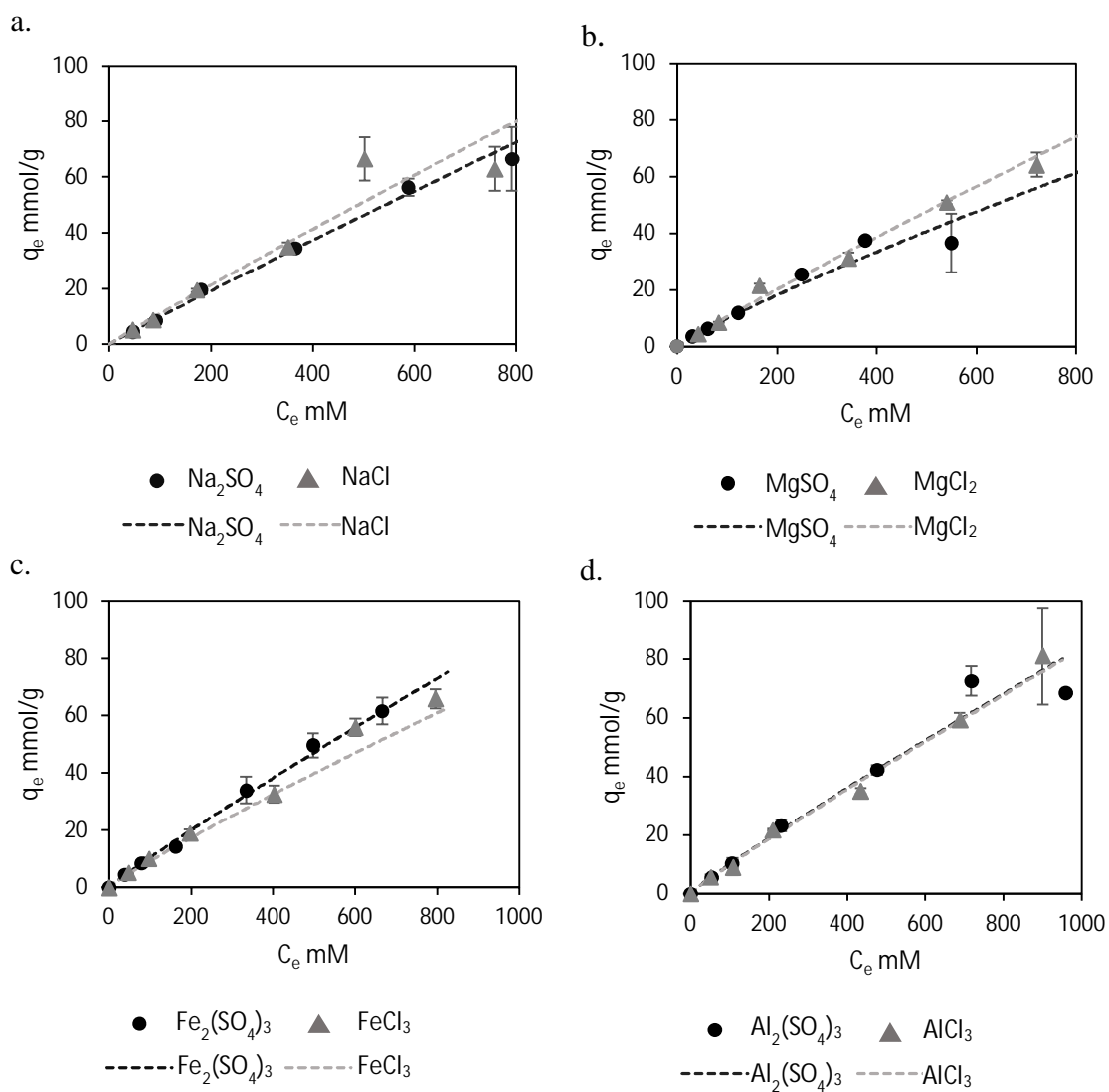
## 5 TULOKSET

### 5.1 Adsorptioisotermit

Kuvassa 6 on esitetty metallikationien adsorptio NFC-geeliin (mmol/g kuiva-ainetta) tasapainoliuoksen metallipitoisuuden (mM) funktiona sekä tulosaineistoon sovitettut Freundlichin adsorptioisotermit. NFC adsorboi metallikationeja  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -,  $\text{NaCl}$ -,  $\text{MgCl}_2$ -,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - ja  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -liuoksista enimmillään 62–69 mmol/g kuiva-ainetta.  $\text{MgSO}_4$ -liuoksesta metallia adsorboitui enimmillään 37 ja  $\text{AlCl}_3$ -liuoksesta 80 mmol/g kuiva-ainetta. Määrällisesti eniten metalleja adsorboitui liuossarjan väkevimmistä liuoksista. Freundlichin isotermin parametrit sekä lineaaristen sovitteiden korrelaatiokertoimet ( $R^2$ ) on esitetty taulukossa 5. Kaikkien metallikationien adsorptio NFC-geeliin sekä sulfaatti- että kloridiliuoksissa oli lähes lineaarista (Kuva 6).

**Taulukko 5.** Freundlichin isotermin parametrit  $K_f$  ja  $1/n$  sekä lineaarisen sovitteen korrelaatiokerroin  $R^2$  eri metalleille eri suoloissa.

Suola	$K_f (\text{mmol}^{1-1/n} / \text{g l}^{1/n})$	$1/n$	$R^2$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,121	0,957	0,987
$\text{NaCl}$	0,138	0,952	0,972
$\text{MgSO}_4$	0,180	0,872	0,962
$\text{MgCl}_2$	0,144	0,934	0,984
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,143	0,933	0,988
$\text{FeCl}_3$	0,143	0,906	0,993
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,142	0,924	0,983
$\text{AlCl}_3$	0,135	0,931	0,963

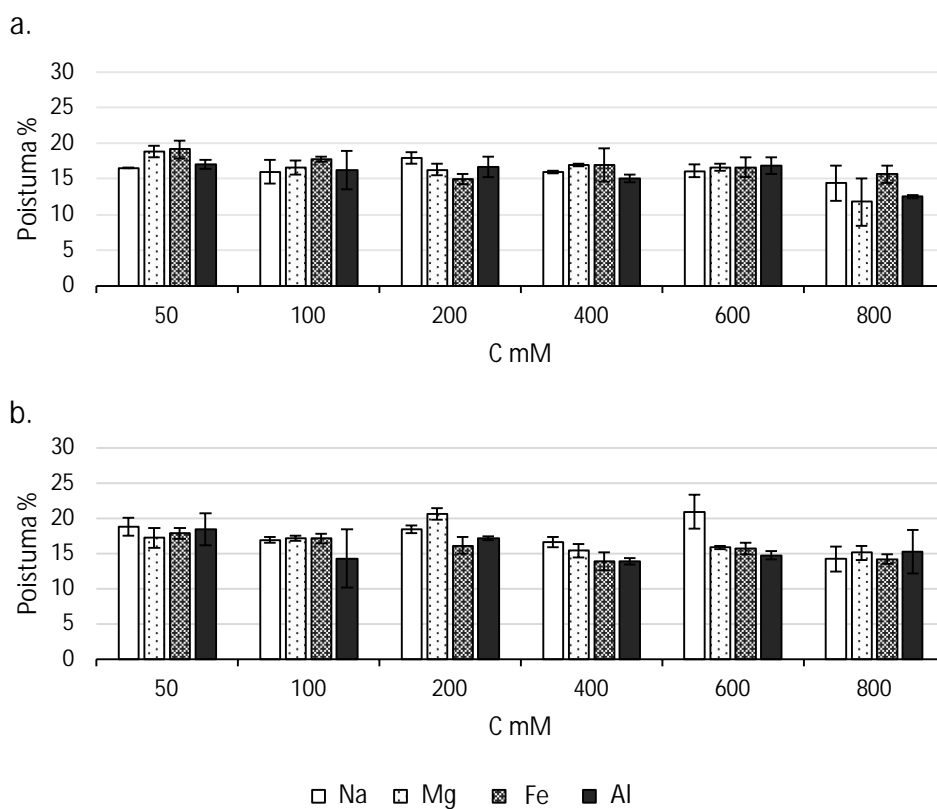


**Kuva 6.** a.  $\text{Na}^+$ :n, b.  $\text{Mg}^{2+}$ :n, c.  $\text{Fe}^{3+}$ :n ja d.  $\text{Al}^{3+}$ :n adsorptio  $q_e$  (mmol/g kuiva-ainetta) tasapainoliuoksen konsentraation  $C_e$  (mM) funktiona ( $n=3$ , keskiarvo  $\pm$  keskihajonta) sekä tuloksiin sovitetut Freundlichin adsorptioisotermit.

## 5.2 Metallien ja anionien suhteellinen poistuma

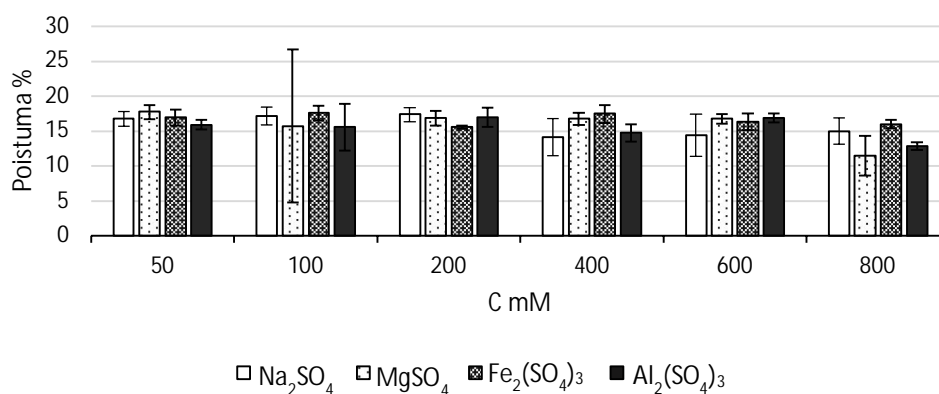
NFC-käsittely pienensi suolaliuosten metallikonsentraatioita noin 14–20 %. Käsittelyllä saavutetut suhteelliset poistumat pienenevät lisäysliuosten konsentraation kasvaessa vain vähän (Kuva 7). NFC-käsittelyn aikaansaama metallien suhteellinen poistuma liuosfaasista muuttui lisäysliuoksen konsentraation kasvaessa tilastollisesti merkitsevästi seuraavissa metallisuolaliuoksissa: NaCl ( $p = 0,011$ ),  $\text{MgCl}_2$  ( $p = 0,040$ ),  $\text{MgSO}_4$  ( $p = 0,022$ ), ja  $\text{FeCl}_3$  ( $p = 0,015$ ). Sen sijaan  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ja  $\text{AlCl}_3$ -liuoksissa erot eivät olleet tilastollisesti merkitseviä. Tulosten varianssien erisuuruisuuden takia eroja eri vahvuisten liuosten suhteellisissa poistumissa ei voitu testata yksisuuntaisella varianssianalyysillä. Ei-parametrisellä Kruskal-Wallis testillä ei saada tarkempaa tietoa siitä, minkä vahvuisten liuosten suhteellisissa poistumissa oli eroavaisuuksia. Metallisuolan anioni ei vaikuttanut metallien suhteellisiin poistumiin merkittävästi, joskin natrium- ja magnesiumliuoksissa havaittiin eroja muutamissa konsentraatioissa. NaCl-liuossarjan laimeimman eli 50 mM liuoksen natriumpitoisuus aleni NFC-käsittelyn myötä enemmän kuin vastaavan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -liuoksen. Tulos oli päinvastainen 600 mM liuoksissa.  $\text{Mg}^{2+}$ :n suhteellinen poistuma taas oli suurempi 200 mM kloridiliuoksessa ja vastaavasti 400 mM sulfaattiliuoksessa.





**Kuva 7.** Metallien suhteellinen poistuma (%) nimellisiltä metallipitoisuuksiltaan C (mM) kasvavista a. sulfaatti- ja b. kloridiliuoksista (n = 3, keskiarvo ± keskihajonta). Selitteet kuvan b. alapuolella viittaavat sekä kuvaajaan a. että b.

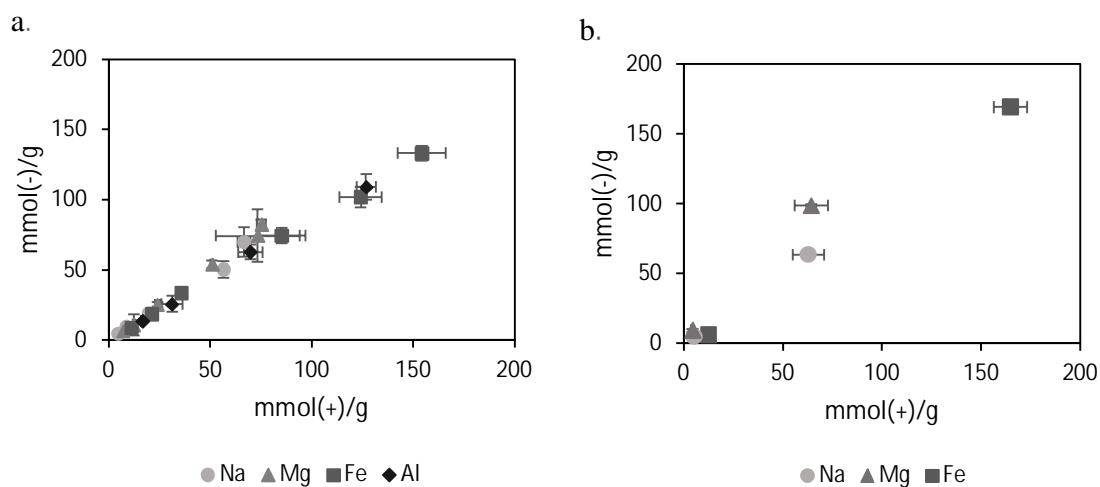
Kuvassa 8 on esitetty NFC-käsittelyllä aikaansaatu sulfaatin suhteellinen poistuma metallien sulfaattiliuoksista. Sulfaatin suhteellinen poistuma vastasi likimain metallikationien suhteellista poistumaa. Myös kloridin poistuma oli suuruusluokaltaan samanlaista metallien poistumien kanssa (13-19 %) kaikissa muissa, paitsi 50 mM  $\text{FeCl}_3$ -liuoksessa, jossa poistuma oli vain noin 8 % (Liite 3).



**Kuva 8.** Sulfaatin suhteellinen poistuma nimellisiltä metallipitoisuuksiltaan C (mM) kasvavista Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-, MgSO<sub>4</sub>-, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-liuoksista (n = 3, keskiarvo ± keskihajonta).

### 5.3 Pidättyneen positiivisen ja negatiivisen varauksen suhde

NFC-geeliin adsorboituneen sulfaatin määrä oli kaikissa tarkastelluissa metallisulfaattiliuoksissa suoraan verrannollinen adsorboituneiden metallikationien positiivisen varauksen määrään (Kuva 9). Pidättyneiden varausten regressioyhtälöt ja niiden sovitteet on esitetty taulukossa 6. Myös kloridia pidättyi 800 mM NaCl- ja FeCl<sub>3</sub>-liuoksista likimain yhtä paljon kuin positiivista varausta. MgCl<sub>2</sub>-liuoksista kloridia pidättyi NFC:aan enemmän kuin kationien mukana pidättynyttä positiivista varausta.



**Kuva 9.** NFC:n pinnalle adsorboitunut negatiivinen varaus (mmol(-)/g kuiva-ainetta) positiivisen varauksen (mmol(+)/g kuiva-ainetta) funktiona a. sulfaatti- (n = 3, keskiarvo ± keskihajonta) ja b. kloridiliuoksissa (n = 2, keskiarvo).

**Taulukko 6.** Regressioanalyysin avulla määritetyt suoranyhtälöt metallisulfaattiliuoksista adsorboituneen negatiivisen varauksen määrälle y (mmol(-)/g kuiva-ainetta) kun x = pidätynyt positiivinen varaus (mmol(+)/g kuiva-ainetta). Kaikkien liuosten kohdalla lineaarisen mallin p-arvo < 0,001.

Liuos	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Regressioyhtälö	y = 1,062x	y = 1,062x	y = 0,841x	y = 0,906 x
R <sup>2</sup>	0,966	0,98	0,994	0,996

#### 5.4 NFC-käsittelyn vaikutus metallisuolaliuosten pH-arvoihin

NFC-käsittelyn vaikutuksesta metalliliuosten pH pääosin hieman nousi tai pysyi samana kontrollinäytteisiin verrattuna (Taulukko 7). MQ-vesinäytteiden pH oli ilman NFC-käsittelyä 5,0 ja NFC-käsittelyn jälkeen 5,6, mutta muutos ei ollut tilastollisesti merkitsevä. NFC-käsittely laski magnesiumliuosten pH:ta lisäysliuoksen konsentraatiosta riippumatta. Ainoastaan MgCl<sub>2</sub> 800 mM liuoksen pH nousi, mutta ero käsittelemättömään liuokseen ei ollut tilastollisesti merkitsevä.

**Taulukko 7.** NFC-käsittelyn aikaansaama pH:n muutos  $\Delta\text{pH}_x$  eri metallisuolaliuoksissa (keskiarvo  $\pm$  keskihajonta,  $n=3$ ), missä  $x$  = lisäysliuoksen nimellinen metallipitoisuus (mM). Tulokset, joissa NFC-käsittelyn näytteen pH erosi tilastollisesti merkitsevästi kontrollinäytteestä, on lihavoitu.  $\text{MgCl}_2$  600 ja  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  50 mM liuoksissa keskiarvot ovat kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvoja, koska yhden näytteen tulos erosi merkittävästi kahdesta muusta.

Suola	$\Delta\text{pH}_{50}$	$\Delta\text{pH}_{100}$	$\Delta\text{pH}_{200}$	$\Delta\text{pH}_{400}$	$\Delta\text{pH}_{600}$	$\Delta\text{pH}_{800}$
$\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2$	$0,5 \pm 0,3$	<b><math>0,3 \pm 0,1</math></b>	$-0,0 \pm 0,1$	$-0,0 \pm 0,1$	$-0,0 \pm 0,0$	<b><math>-0,1 \pm 0,0</math></b>
NaCl	<b><math>0,7 \pm 0,3</math></b>	$0,2 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,1$	$-0,1 \pm 0,1$
$\text{MgSO}_4$	<b><math>-0,1 \pm 0,1</math></b>	<b><math>-0,1 \pm 0,0</math></b>	<b><math>-0,2 \pm 0,1</math></b>	<b><math>-0,4 \pm 0,1</math></b>	<b><math>-0,3 \pm 0,1</math></b>	<b><math>-0,1 \pm 0,1</math></b>
$\text{MgCl}_2$	<b><math>-0,5 \pm 0,3</math></b>	<b><math>-1,4 \pm 0,2</math></b>	<b><math>-0,7 \pm 0,2</math></b>	$-0,1 \pm 0,2$	<b><math>-0,5 \pm 0,2</math></b>	$0,3 \pm 0,8$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$0,1 \pm 0,1$	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>	$0,1 \pm 0,0$
$\text{FeCl}_3$	$0,2 \pm 0,3$	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>	$0,0 \pm 0,1$	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	<b><math>0,0 \pm 0,0</math></b>	$-0,1 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,2$	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>
$\text{AlCl}_3$	$0,1 \pm 0,2$	<b><math>0,1 \pm 0,1</math></b>	<b><math>0,1 \pm 0,0</math></b>	$0,1 \pm 0,1$	<b><math>0,2 \pm 0,1</math></b>	<b><math>0,2 \pm 0,1</math></b>

## 6 TULOSTEN TARKASTELU

### 6.1 Adsorptioisotermit ja NFC:n kyky adsorboida metallikationeja

Freundlichin isotermin mallinsoi hyvin kaikkien metallien adsorptiota ( $R^2 > 0,95$ ). NFC:n suhteellinen adsorptiokapasiteetti ( $K_f$ ), joka käytännössä kuvaa metallien suhteellista poistumaa (Suopajarvi ym. 2015), oli kaikkien metallien kohdalla melko alhainen. Havaintoa selittää se, että liuosten metallipitoisuudet olivat käytetyn adsorbenttin määrään nähden erittäin suuria. Freundlichin isotermin  $1/n$  parametri kuvaa adsorption luonnetta kasvavan pitoisuuden funktiona. Mitä pienempi parametrin arvo on, sitä nopeammin adsorptio heikkenee tasapainoliuoksen pitoisuuden noustessa. Tässä tutkimuksessa  $1/n$  oli kaikissa metallisuolaliuoksissa lähellä tai melko lähellä yhtä (0,87-0,96), minkä perusteella kaikkien metallien adsorptio NFC-geeliin oli hyvin homogeenista ja heikkoa koko pitoisuusalueella (Haghseresht & Lu 1998; Suopajarvi ym. 2015). Parametrin arvojen perusteella sulfaattisuolana lisätyn  $\text{Mg}^{2+}$ :n vuorovaikutus NFC:n kanssa heikkeni tutkituista metalleista kaikkein nopeimmin tasapainoliuoksen pitoisuuden funktiona ( $1/n=0,872$ ). Toisaalta myös Freundlichin isoter-

mimallin sovite oli huonoin  $\text{MgSO}_4$ -liuoksessa. Se, eroaako  $\text{Mg}^{2+}$ :n adsorptio ja sen voimakkuus todellisuudessa muista tämän tutkimuksen metalleista jää kuitenkin tämän tutkimuksen puitteissa epäselväksi ja asian tarkempi selvittäminen vaatii jatkotutkimuksia.

Freundlichin isotermin parametrien arvojen tulkintaan on niiden informaatioarvosta huolimatta suhtauduttava varauksella, sillä isotermin avulla voidaan luotettavasti mallintaa ainoastaan systeemejä, joissa pitoisuudet ovat alhaisia ja joiden pH on puskuroitu (Gadd 2008). Tämä johtuu siitä, että suurissa pitoisuuksissa ja puskuroimattomassa pH:ssa adsorptio-olosuhteita ei voida olettaa vakioiksi. Myös elektrolyyttien keskinäiset vuorovaikutukset voivat väkevissä liuoksissa vaikuttaa adsorptioon merkittävästi (Dąbrowski 2001; Kanduć ym. 2017). Kuvaajien kvalitatiivisen tarkastelun perusteellakin kaikkien metallien adsorptio NFC-geeliin oli kuitenkin koko tutkitulla pitoisuusalueella hyvin samankaltaista ja lineaarista eikä adsorptiossa havaittu selkeää kemialliselle adsorptiolle tyypillistä tasaantumaa. Metallien valenssi ja elektronirakenne eivät siis hypoteesin vastaisesti vaikuttaneet merkittävästi metallikationien adsorboitumiseen NFC-geeliin. Adsorptioisotermit olivat samamuotoisia myös metallien vastaionista riippumatta.  $\text{Mg}^{2+}$ :n ja  $\text{Al}^{3+}$ :n pidättyminen sulfaattiliuoksista vaikutti kuitenkin hieman tasaantuvan väkevimmissä liuoksissa. Tämän tutkimuksen perusteella metallisuolan anionin ei kuitenkaan voida sanoa vaikuttavan merkittävästi NFC:n kykyyn adsorboida metallikationeja.

Etenkin natrium-, rauta- ja alumiiniliuosten pitoisuudet vaikuttivat lisäysliuosten tavoiteltuihin pitoisuuksiin nähden epäilyttävän korkeilta. Varsinkin liuossarjojen vahvimpien liuosten pitoisuudet ylittivät niiden nimellisen pitoisuuden (800 mM) merkittävästi, joten on syytä epäillä, että ICP-OES-laitteella mitatut pitoisuudet ovat liuosten todellisia pitoisuuksia korkeampia. Absoluuttiset pitoisuudet eivät kuitenkaan olleet tämän tutkimuksen keskiössä, joten tulokset antavat oletettavasti edelleen oikean kuvan metallien adsorptiosta. Eri metallisuoloista valmistettujen liuosten pitoisuudet eivät olleet myöskään keskenään yhtä suuria, minkä takia absoluuttisten adsorptiomäärien ja eri metallien suhteellisten poistumien keskinäinen tilastollinen vertailu ei ollut mielekäästä. Esimerkiksi  $\text{Mg}^{2+}$ :a adsorboitui liuossarjan väkevimmästä sulfaattiliuoksesta vähemmän kuin muita metalleja, mutta myös lisäysliuok-

sen pitoisuus oli selvästi alhaisempi (655 mM). Adsorptioisotermeistä nähdäänkin, että suhteessa tasapainoliuoksen konsentraatioon  $\text{Mg}^{2+}$ :a adsorboitui likimain yhtä paljon kuin muita metalleja.

NFC-käsittelyn aikaansaamat yksittäisten metallien suhteelliset poistumat liuoksista olivat samaa suuruusluokkaa Venäläisen ja Hartikaisen (2018) yhdellä NFC-käsittelyllä saavuttamien metallikationien kokonaispoistumien kanssa ( $< 20\%$ ). Havainnon perusteella vaikuttaa siis siltä, että NFC-käsittelyllä saadaan poistettua vedestä sama suhteellinen osuus metallikationeista riippumatta siitä, sisältääkö puhdistettava vesi yhtä tai useampaa erilaista metallia. Alle  $20\%$ :n suhteellinen poistuma saattaa vaikuttaa pieneltä raskasmetallien kohdalla saavutettuihin  $80\text{--}100\%$  poistumiin verrattuna (Hokkanen ym. 2013; Kardam ym. 2014; Gao ym. 2018). Tässä tutkimuksessa NFC:n enimmillään adsorboima metallimäärä oli kuitenkin erittäin korkea ( $60\text{--}80\text{ mmol/g}$ ). Esimerkiksi Isoben ym. (2013) tutkimuksessa  $\text{Fe}^{3+}$ :n adsorptiomaksimi oli vain  $1,8\text{ mmol/g}$  ja samassa tutkimuksessa tehokkaasti NFC:aan pidättyvää kupariakin ( $\text{Cu}^{2+}$ ) adsorboitui enimmillään vain  $4,2\text{ mmol/g}$ . Myös Yun ym. (2013) ja Sehaquin ym. (2014) tutkimuksissa saavutettiin raskasmetalleille ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ja  $\text{Cu}^{2+}$ ) noin  $2\text{ mmol/g}$  adsorptiomaksimi. Tässä tutkimuksessa adsorboituneiden kationien määrä oli siis yli kymmenkertainen useisiin aikaisempiin tutkimuksiin verrattuna. On kuitenkin huomattava, että myös liuosten lähtöpitoisuudet olivat huomattavasti korkeampia kuin edellä mainituissa tutkimuksissa, eikä laimeilla liuoksilla olisi edes voitu päästä samoihin adsorptiomääriin. Vaikka väkevien liuosten kohdalla yhdellä NFC-käsittelyllä saavutettu puhdistusteho jää suhteellisten poistumien nojalla alhaiseksi, Venäläinen ja Hartikainen (2018) ovat tutkimuksissaan osoittaneet, että toistuvilla käsittelyillä metalleista saadaan poistettua prosentuaalisestikin merkittävä osuus metallikationeista myös vahvoista liuoksista.

## 6.2 Metallien adsorptiomekanismit

NFC:n sisältämien karboksyyliyhymien määrä oli hyvin pieni adsorboituneiden metallikationien määrään verrattuna. Tämän sekä alhaisen pH:n takia Venäläinen ja Hartikainen (2017b) epäilivät, että etenkin  $\text{Fe}^{3+}$  adsorboituisi NFC:aan muodostamalla sisäkehäkom-

lekseja NFC:n hydroksyyli-, karboksyyli- ja aldehydiryhmiä kanssa. Heikosti karboksyyli-ryhmien kanssa kompleksoituvan  $\text{Na}^+$ :n sen sijaan epäiltiin sitoutuvan NFC:aan muiden kationien välityksellä negatiivisesti varautuneina  $\text{NaSO}_4^-$ -ioneina (2017b). Tässä tutkimuksessa kuitenkin havaittiin, että myös  $\text{Na}^+$  pidättyy NFC:aan kationimuotoisena. Adsorptiomekanismien näkökulmasta onkin hyvin mielenkiintoista, että edes kahden ominaisuudeltaan hyvin erilaisen metallikationin,  $\text{Na}^+$ :n ja  $\text{Fe}^{3+}$ :n, adsorptiossa ei havaittu merkittäviä eroja. Tämä on yllättävää myös metalliliuosten erilaiset pH-arvot huomioiden, sillä pH vaikuttaa oleellisesti varsinkin elektrostaattiseen adsorptioon (Sehaqui ym. 2014; Suopajarvi ym. 2015). Tässä tutkimuksessa metalliliuosten pH-arvoja ei puskuroitu. Tämän takia kationien elektrostaattista adsorptiota eli ulkokehäkompleksoitumista NFC-geeliin on voinut tapahtua vain  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - ja  $\text{MgSO}_4$ -liuoksista, joiden pH:t olivat lähellä karboksyyli-ryhmien  $\text{pK}_a$ -arvoa tai sitä korkeampia. Happamia suolaliuoksia muodostavat  $\text{Al}^{3+}$  ja  $\text{Fe}^{3+}$  voivat kuitenkin adsorboitua NFC:aan myös kemiallisella adsorptiolla. Teoriassa on siis mahdollista, että  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  olisivat sitoutuneet NFC:aan elektrostaattisesti, ja  $\text{Al}^{3+}$  ja  $\text{Fe}^{3+}$  taas spesifisesti kompleksoitumalla.

Mikäli elektrostaattinen adsorptio ja spesifinen kompleksoituminen olisivat olleet vallitsevia adsorptiomekanismeja eri metalliliuoksissa ja silti johtaneet metallien samanlaiseen adsorptioon, myös näiden mekanismien tasapainovakioiden pitäisi olla samansuuruisia. Reaktion tasapainovakion arvo riippuu vapaan energian muutoksesta kaavan 2 mukaisesti. Adsorptiomekanismien tasapainovakiot voivat siis olla yhtä suuret, jos myös niiden vapaan energian muutokset eli adsorption voimakkuudet ovat yhtä suuria. Negatiivisesti varautuneisiin karboksyyli-ryhmiin elektrostaattisin voimin tapahtuvassa adsorptiossa ei kuitenkaan muodostu kemiallista sidosta ja siksi myös adsorption voimakkuus on huomattavasti alhaisempi kuin spesifisessä kompleksoitumisessa. Siksi on hyvin epätodennäköistä, ellei mahdotonta, että eri metalliliuoksissa vallitsevat pääasialliset kationien adsorptiomekanismit olisivat eronneet toisistaan näin perustavanlaatuisesti. Freundlichin isotermin parametrin  $1/n$  arvojen perusteella NFC:n vuorovaikutus kaikkien tutkimuksen metallien kanssa oli tutkitulla pitoisuusalueella heikkoa, mikä edelleen viittaa siihen, ettei adsorptio ollut kemiallista. Elektrostaattinen adsorptio sen sijaan ei ole voinut olla vallitseva adsorptiomekanismi myöskään NFC:n karboksyyli-ryhmien pienen määrän takia.

### 6.3 Anionien adsorptio

Tässä tutkimuksessa sulfaattina NFC:n pinnalle adsorboitunut negatiivinen varaus oli Venäläisen ja Hartikaisen (2017, 2017b, 2018) tutkimuksen havaintojen tavoin suoraan verrannollinen NFC:aan pidättyneeseen positiiviseen varaukseen. Suoranyhtälöiden perusteella negatiivista varausta pidättyi hieman positiivista varausta vähemmän  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - ja  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -liuoksista. Pidättyneiden varausten heikompi laskennallinen vastaavuus saattaa johtua siitä, että kyseisissä liuoksissa sulfaatin ja kationin varaukseltaan erilaisten osaslaajien määrasuhteet vaihtelivat lisäysliuosten pH:n vaihtelun myötä. Kationien tapaan myös adsorboituneen sulfaatin määrä sekä lähtöliuosten sulfaattipitoisuudet olivat suurempia kuin mitä monissa aikaisemmissa tutkimuksissa (Sehaqui ym. 2016, Hokkanen ym. 2018). Esimerkiksi Hokkanen ym. (2018) tutkimuksessa korkein käytetty sulfaattipitoisuus oli vain 5,2 mM. Gaon ym. (2018) tutkimuksessa asetamidi-TEMPO-käsitelty karboksyloitu NFC pidatti liuoksen sisältämästä sulfaatista jopa 50 %, mutta on huomioitava, että käytetty NFC erosi merkittävästi tämän tutkimuksen NFC:sta sen sisältämien funktionaalisten ryhmien osalta. Venäläisen ja Hartikaisen (2018) tutkimuksessa toistuvilla NFC-käsittelyillä sulfaatista saatiin kuitenkin poistettua vieläkin suurempi suhteellinen osuus (75 %). Yhdellä käsittelykerralla suhteellinen poistuma jäi Venäläisen ja Hartikaisen tutkimuksessa (2018) kuitenkin huomattavasti alhaisemmaksi ollen samaa suuruusluokkaa tässä tutkimuksessa saavutettujen sulfaatin suhteellisten poistumien kanssa (< 20 %).

Asetetun hypoteesin vastaisesti myös yhdenarvoista kloridia adsorboitui NFC:aan suhteellisesti yhtä paljon kuin kahdenarvoista sulfaattia. Pitoisuudeltaan 50 mM  $\text{FeCl}_3$ -liuoksesta adsorboituneen kloridin määrä oli tosin selvästi muita liuoksia alhaisempi. Kyseisen liuoksen kohdalla kahden rinnakkaisen näytteen tulokset olivat kuitenkin huomattavan erilaisia (Liite 3), joten saatu tulos on epävarma ja havaittu ero saattaa johtua esimerkiksi pipetointivirheestä. Tässä työssä kloridianalyysi suoritettiin esikokeen omaisesti ja tulosten varmistamiseksi tulisi suorittaa jatkotutkimuksia. NFC:n tai muiden selluloosapohjaisten biopolymerien kyvystä adsorboida kloridia prosessivesistä tai puhtaista liuoksista ei löydy luotettavia aikaisempia tutkimuksia. Sehaqui ym. (2016) kuitenkin spekuloi epäsuorasti, että myös kloridia adsorboituu NFC:aan. Tutkijat arvelivat, että liuosten pH:n säätöön käytetystä



suolahaposta (HCl) peräisin oleva kloridi heikensi tutkittujen anionien adsorptiota sitoutuessaan myös itse adsorbentin pinnalle.

#### **6.4 NFC-käsittelyn vaikutus metallisuolaliuosten pH-arvoihin**

NFC-käsittely ei saanut aikaan käytännön kannalta merkittäviä muutoksia liuosten pH:ssa. Tulos on yhdenmukainen Venäläisen ja Hartikaisen (2018) havaintojen kanssa, sillä heidän tutkimuksessaan liuoksen pH nousi merkitsevästi vasta useiden NFC-käsittelyjen seurauksena. Rauta- ja alumiiniliuoksissa näiden hydrolysoituvien kationien pitoisuuden pienentyminen saattaa selittää pH:n hienoista nousua, kuten Venäläinen ja Hartikainen (2018) artikkelissaan epäilivät. Muiden liuosten pienet pH:n muutokset voivat selittyä myös NFC:n karboksyyli ryhmien protonoitumisella/deprotonoitumisella ( $pK_a \approx 5$ ). Samanlaiseen johtopäätökseen funktionaalisten ryhmien puskurointikyvyn vaikutuksesta päätyivät myös Hokkanen ym. (2018). Muutokset liuosten pH-arvoissa eivät kuitenkaan olleet yhdenmukaisia eri metallisuolaliuoksissa.  $MgCl_2$ -liuosten kohdalla pH:n laskua voi osaltaan selittää lisäysliuosten hyvin korkeat pH-arvot ennen NFC-käsittelyä (pH 4,7-8,2), mutta syy pH:n laskuun jää tämän tutkimuksen puitteissa epäselväksi.

#### **6.5 NFC-geelin käyttäytyminen metallisuolaliuoksissa**

Adsorptiokokeessa metallisuolaliuoksiin injektoitu NFC-geeli muodosti liuoksissa hiutaleimaisia flokkeja. Flokkulaation voimakkuus vaihteli ja oli silmämääräisesti heikointa laimeimmissa natriumliuoksissa sekä vastaavasti erittäin voimakasta vahvoissa rautaliuoksissa. Mendoza ym. (2018) havaitsivat, että liuoksen pH:n laskiessa ja suolapitoisuuden (NaCl) kasvaessa NFC menettää vettä hydrataatiokehästään. Tämä johtuu NFC-geelin rakenteen epästabiloitumisesta, sillä pH:n laskiessa funktionaalisiin ryhmiin sitoutuvat vetyionit sekä toisaalta myös korkean suolapitoisuuden aikaansaama sähköisen kaksoiskerroksen kaventu-  
minen saavat aikaan selluloosafibrillien välisten vuorovaikutusten lisääntymisen. Tällöin geelimäinen rakenne romahtaa flokeiksi. Mendozan ym. (2018) tutkimuksessa liuosten pH vaikutti flokkuloitumiseen suolapitoisuutta enemmän. Tässäkin tutkimuksessa havaittu

NFC-geelin flokkuloituminen johtuu siis todennäköisesti geelin rakenteen epästabiloitumisesta, sillä flokkulaatio oli voimakkainta nimenomaan happamissa ja väkevissä metallisuolaliuoksissa. Geelin flokkuloituminen vaikuttaa suoraan adsorbentin aktiiviseen pinta-alaan, jolloin sen adsorptiokyky voi heikentyä.

On huomionarvoista, että geelistä vapautunut vesi voi laimentaa käsiteltyä liuosta ja siten antaa yliarvioitun kuvan ionien adsorboitumisesta. Vaikka kokeessa ei silmämääräisesti tarkasteluna havaittu merkittävää eroa NFC-käsiteltyjen ja kontrollinäytteiden tilavuuksissa, pienimuotoisessa laimenemiskokeessa (Liite 1) NFC-käsittely kasvatti liuosten massaa 1,5–7,8 % kontrollinäytteisiin verrattuna. Jos liuoksen massan kasvu johtuu geelistä irronneesta vedestä, tarkoittaa se käytännössä myös samansuuruista muutosta liuoksen tilavuudessa ja mitatussa pitoisuudessa. Osa metallien poistumasta saattaa siis selittyä liuosten laimenemisella. Esimerkiksi  $\text{Na}^+$ :n poistuma 50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -liuksesta oli tässä tutkimuksessa noin 16,5 %. Jos NFC-käsittely lisäsi liuoksen tilavuutta ja siten myös laimensi liuosta 5 %, poistumaksi saataisiin laimeneminen huomioon ottaen noin 12,4 %. Liuoksissa, joissa flokkulaatio oli voimakkainta, laimeneminen saattaa olla vieläkin huomattavampaa. Asian jatkokäsittely vaatisi kuitenkin jatkotutkimuksia, joiden suorittaminen rajataan tämän opinnäytetyön ulkopuolelle.

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia ominaisuuksiltaan erilaisten ionien pidättymistä anionisoituun NFC-geeliin sekä selvittää, millä mekanismeilla NFC adsorboi metallikationeja ja niiden vasta-anioneja pitoisuuksiltaan korkeista metallisuolaliuoksista. NFC pidatti liuoksista yhtä tehokkaasti ominaisuuksiltaan hyvin erilaisia metalleja eikä liuosten pH vaikuttanut NFC:n adsorptiokykyyn tai eri metallikationien adsorptioisotermien muotoon. Vallitseva adsorptiomekanismi on siten ollut riippumaton sekä metallikationien kyvystä kompleksoitua NFC:n kanssa että NFC:n karboksyyliyhdyntien varauksesta. Tulosten perusteella voidaan päätellä, että enemmistö kationeista sitoutui NFC:aan heikoilla vuorovaikutuksilla eli adsorption luonne oli lähempänä fysikaalista kuin kemiallista adsorptiota. Katio-

nien positiivisen varauksen mukana adsorptiopinnalle pidättyi myös vastaava määrä negatiivista varausta anionien muodossa. Anionien adsorption voidaan siten olettaa olleen luonteeltaan elektrostaattista.

Adsorption riippumattomuus liuoksen pH:sta on suotuisaa adsorptiosovellusten kannalta, sillä se mahdollistaa esimerkiksi kaivosvesien käsittelyn ilman niiden esineutralointia. Yhdellä NFC-käsittelyllä saadaan poistettua väkevien liuosten tai prosessivesien sisältämistä metalleista enimmillään noin 20 %. Yksi NFC-käsittely ei siis sellaisenaan riitä esimerkiksi happamien metalli- ja sulfaattipitoisten kaivosvesien puhdistamiseksi. NFC-geelin flokkuloituminen on adsorbentin käytön kannalta ristiriitaista. Toisaalta flokkuloituminen mahdollistaa adsorbentin ja puhdistettavan veden kätevän erottelun, minkä ansiosta NFC-geelillä on potentiaalia nimenomaan happamien ja metallisuolapitoisuuksiltaan korkeiden kaivosvesien puhdistuksessa. Flokkulaation myötä adsorbentin haitta-aineita pidättävä pinta-ala kuitenkin pienenee, joten puhdistuskäsittelyn optimoimiseksi NFC-geelin erilaisia syöttötapoja tulisi jatkossa kehittää ja tutkia. Mitä suurempi liuokseen syötetyn geelin pinta-alan ja tilavuuden suhde on, sitä vähemmän flokkulaatio vaikuttaa adsorbentin aktiiviseen pinta-alaan.

Tässä tutkimuksessa jokaisen metallin adsorptiota tarkasteltiin erikseen erillisistä liuoksista. Väkevissä suolapitoisuuksissa vallitsevien adsorptiomekanismien vahvistamiseksi metallien adsorptiota olisi kuitenkin hyvä tutkia myös puhtailla monimetalliliuoksilla, jolloin voitaisiin tarkastella mahdollisesti ilmenevää kationien välistä kilpailua. Adsorption fysikaalisen luonteen tapauksessa kaikki kationit pidättyisivät oletettavasti yhtä tehokkaasti ja adsorptiomäärät olisivat suorassa suhteessa metallien alkuperäisiin konsentraatioihin nähden. On myös mahdollista, että  $\text{Fe}^{3+}$ :n ja  $\text{Al}^{3+}$ :n spesifinen kompleksoituminen ei erottunut tässä tutkimuksessa, koska enemmistö kationeista adsorboitui fysikaalisesti. Kokeen voisikin toistaa liuossarjalla, joka sisältäisi sekä hyvin laimeita että erittäin väkeviä liuoksia. Tämä tutkimus antaa kuitenkin tietävästi ensikertaa tärkeää tietoa vallitsevista adsorptiomekanismeista myös kaivosvesien olosuhteita vastaavissa metallipitoisuuksissa. NFC:n adsorptiokyvyn tutkiminen nimenomaan autenttisia prosessivesiä vastaavissa olosuhteissa on ensiarvoisen tärkeää sen täyden adsorptiopotentiaalin selvittämiseksi ja resurssiviisaiden vesienpuhdistuskäsittelyjen kehittämiseksi.

## 8 LÄHTEET

- Anderegg, G. 1977. Critical Evaluation of Equilibrium Constants in Solution. Part A: Stability Constants of Metal Complexes. Critical survey of stability constants of EDTA complexes. IUPAC chemical data series No. 14: 42 s.
- Banks, D., Younger, P. L., Arnesen, R.-T., Iversen, E. R., & Banks, S. B. 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology* 32(3): 157–174.
- Bergmann, C. P., Machado, F. M., & Lima, É. C. 2015. Introduction. Teoksessa: C. P. Bergmann & F. M. Machado (Toim.), *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*. Switzerland: Springer International Publishing. s. 1–9
- Boyd, G. E., Schubert, J., & Adamson, A. W. 1947. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. I. Ion-exchange Equilibria. *Journal of the American Chemical Society* 69(11): 2818–2829.
- Carpenter, A. W., de Lannoy, C.-F., & Wiesner, M. R. 2015. Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies. *Environmental Science & Technology* 49(9): 5277–5287.
- Charreau, H., Foresti, M. L., & Vazquez, A. 2013. Nanocellulose Patents Trends: A Comprehensive Review on Patents on Cellulose Nanocrystals, Microfibrillated and Bacterial Cellulose. *Recent Patents on Nanotechnology* 7(1): 56–80.
- Coulton, R., Bullen, C., & Hallet, C. 2003. The design and optimisation of active mine water treatment plants. *Land Contamination & Reclamation*, 11(2): 273–279.
- Dąbrowski, A. 2001. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93(1): 135–224.
- Dudev, T., Cowan, J. A., & Lim, C. 1999. Competitive Binding in Magnesium Coordination Chemistry: Water versus Ligands of Biological Interest. *Journal of the American Chemical Society* 121(33): 7665–7673.
- Essington, M. E. 2015. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. Boca Raton: CRC Press. 534 s.
- Fengel, D., & Wegener, G. 1989. Cellulose. Teoksessa: Wood. *Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berliini: De Gruyter. s. 361
- Gadd, G. M. 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84(1): 13–28.
- Gao, X., Zhang, H., Chen, K., Zhou, J., & Liu, Q. 2018. Removal of heavy metal and sulfate ions by cellulose derivative-based biosorbents. *Cellulose* 25(4): 2531–2545.
- Gerhardt, A. 1993. Review of impact of heavy metals on stream invertebrates with special emphasis on acid conditions. *Water, Air, and Soil Pollution* 66(3): 289–314.
- Haghseresht, F., & Lu, G. Q. 1998. Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. *Energy & Fuels* 12(6): 1100–1107.
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Koistinen, A., Kangas, T., Lassi, U., & Sillanpää, M. 2018. Comparison of adsorption equilibrium models and error functions for the study of sulfate removal by calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite. *Environmental Technology* 39(8): 952–966.

- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. 2016. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research* 91: 156–173.
- Hokkanen, S., Repo, E., & Sillanpää, M. 2013. Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. *Chemical Engineering Journal* 223: 40–47.
- Hokkanen, S., Repo, E., Suopajarvi, T., Liimatainen, H., Niinimaa, J., & Sillanpää, M. 2014. Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by amino modified nanostructured microfibrillated cellulose. *Cellulose* 21(3): 1471–1487.
- International Organization for Standardization. 2017. Nanotechnologies — Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial (ISO/TS 20477:2017).
- Isobe, N., Chen, X., Kim, U.-J., Kimura, S., Wada, M., Saito, T., & Isogai, A. 2013. TEMPO-oxidized cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 260: 195–201.
- Jenny, H., & Reitemeier, R. F. 1934. Ionic Exchange in Relation to the Stability of Colloidal Systems. *The Journal of Physical Chemistry* 39(5): 593–604.
- Johnson, D. B. 2003. Chemical and Microbiological Characteristics of Mineral Spoils and Drainage Waters at Abandoned Coal and Metal Mines. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 3(1): 47–66.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of The Total Environment* 338(1): 3–14.
- Kanduč, M., Chudoba, R., Palczynski, K., Kim, W. K., Roa, R., & Dzubiella, J. 2017. Selective solute adsorption and partitioning around single PNIPAM chains. *Physical Chemistry Chemical Physics* 19(8): 5906–5916.
- Kangas, H. 2014. Opas selluloosananomateriaaleihin. *VTT Technology* 199: 1–90.
- Kardam, A., Raj, K. R., Srivastava, S., & Srivastava, M. M. 2014. Nanocellulose fibers for biosorption of cadmium, nickel, and lead ions from aqueous solution. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(2): 385–393.
- Lasier, P. J., Winger, P. V., & Bogenrieder, K. J. 2000. Toxicity of Manganese to *Ceriodaphnia dubia* and *Hyalella azteca*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 38(3): 298–304.
- Lepoutre, P., Hui, S. H., & Robertson, A. A. 1976. Some Properties of Polyelectrolyte-Grafted Cellulose. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 10(4): 681–693.
- Leppänen, J. J., Luoto, T. P., & Weckström, J. 2019. Spatio-temporal impact of salinated mine water on Lake Jormasjärvi, Finland. *Environmental Pollution* 247: 1078–1088.
- Leppänen, J. J., Weckström, J., & Korhola, A. 2017. Multiple mining impacts induce widespread changes in ecosystem dynamics in a boreal lake. *Scientific Reports* 7(1): 10581.
- Lide, D. R. t. 2005. Dissociation Constants Of Organic Acids And Bases. Teoksessa: CRC handbook of chemistry and physics Boca Raton, Florida: CRC Press. s. 2660
- Lima, É. C., Adebayo, M. A., & Machado, F. M. 2015. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. Teoksessa: C. P. Bergmann & F. M. Machado (Toim.), Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Cham: Springer International Publishing. s. 33–69
- Lindsay, W. L. 1979. Chemical Equilibria in Soils. USA: John Wiley & Sons 449 s.

- Loukola-Ruskeeniemi, K., & Heino, T. 1996. Geochemistry and genesis of the black shale-hosted Ni-Cu-Zn deposit at Talvivaara, Finland. *Economic Geology* 91(1): 80–110.
- Maatar, W., & Boufi, S. 2015. Poly(methacrylic acid-co-maleic acid) grafted nanofibrillated cellulose as a reusable novel heavy metal ions adsorbent. *Carbohydrate Polymers* 126: 199–207.
- Mendoza, L., Batchelor, W., Tabor, R. F., & Garnier, G. 2018. Gelation mechanism of cellulose nanofibre gels: A colloids and interfacial perspective. *Journal of Colloid and Interface Science* 509: 39–46.
- Mitsuhashi, K., Tagami, N., Tanabe, K., Ohkubo, T., Sakai, H., Koishi, M., & Abe, M. 2005. Synthesis of Microtubes with a Surface of “House of Cards” Structure via Needlelike Particles and Control of Their Pore Size. *Langmuir* 21(8): 3659–3663.
- Naidu, G., Ryu, S., Thiruvengkatachari, R., Choi, Y., Jeong, S., & Vigneswaran, S. 2019. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *Environmental Pollution* 247: 1110–1124.
- O’Connell, D. W., Birkinshaw, C., & O’Dwyer, T. F. 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology* 99(15): 6709–6724.
- Ohtaki, H., & Radnai, T. 1993. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chemical Reviews* 93(3): 1157–1204.
- Okita, Y., Saito, T., & Isogai, A. 2010. Entire Surface Oxidation of Various Cellulose Microfibrils by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* 11(6): 1696–1700.
- Orlando, U. S., Baes, A. U., Nishijima, W., & Okada, M. 2002. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. *Green Chemistry* 4(6): 555–557.
- Pearson, R. G. 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* 85(22): 3533–3539.
- Prola, L. D. T., Machado, F. M., Bergmann, C. P., de Souza, F. E., Gally, C. R., Lima, E. C., Adebayo, M. A., Dias, S. L. P., & Calvete, T. 2013. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Environmental Management* 130: 166–175.
- Rayner-Canham, G., & Overton, T. 2010. *Descriptive Inorganic Chemistry* (5.). New York, USA: W. H. Freeman. 650 s.
- Richens, D. T. 1997. *The Chemistry of Aqua Ions*. New York: John Wiley and Sons. 592 s.
- Saito, T., & Isogai, A. 2005. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers* 61(2): 183–190.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. 2007. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* 8(8): 2485–2491.
- Santaguida, F., Luolavirta, K., Lappalainen, M., Ylinen, J., Voipio, T., & Jones, S. 2015. Chapter 3.6 - The Kevitsa Ni-Cu-PGE Deposit in the Central Lapland Greenstone Belt in Finland. *Teoksessa: W. D. Maier, R. Lahtinen, & H. O’Brien (Toim.), Mineral Deposits of Finland: Elsevier. s. 195–210*
- Scandinavian Pulp, Paper, & Testing Committee. 2002. Method SCAN-cm 65:2. *Teoksessa: Total acidic group content. Stockholm, Sweden.*

- Sehaqui, H., de Larraya, U. P., Liu, P., Pfenninger, N., Mathew, A. P., Zimmermann, T., & Tingaut, P. 2014. Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment. *Cellulose* 21(4): 2831–2844.
- Sehaqui, H., Mautner, A., Perez de Larraya, U., Pfenninger, N., Tingaut, P., & Zimmermann, T. 2016. Cationic cellulose nanofibers from waste pulp residues and their nitrate, fluoride, sulphate and phosphate adsorption properties. *Carbohydrate Polymers* 135: 334–340.
- Shannon, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32(5): 751–767.
- Smith, R. M., & Martell, A. E. 1987. Critical stability constants, enthalpies and entropies for the formation of metal complexes of aminopolycarboxylic acids and carboxylic acids. *Science of The Total Environment* 64(1): 125–147.
- Smolders, A., & Roelofs, J. G. M. 1993. Sulphate-mediated iron limitation and eutrophication in aquatic ecosystems. *Aquatic Botany* 46(3): 247–253.
- Stefánsson, A. 2007. Iron(III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C. *Environmental Science & Technology* 41(17): 6117–6123.
- Strawn, D., Bohn, H., & O'Connor, G. 2015. *Soil Chemistry* (4. painos). UK: John Wiley & Sons, Ltd. 375 s.
- Suopajarvi, T., Liimatainen, H., Karjalainen, M., Upola, H., & Niinimäki, J. 2015. Lead adsorption with sulfonated wheat pulp nanocelluloses. *Journal of Water Process Engineering* 5: 136–142.
- Tipping, E. 2002. Metal–ligand interactions. Teoksessa: *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge: Cambridge University Press. s. 77–102
- Toropainen, V. 2006. Yhteenveto sulfidimalmikaivostoiminnasta Suomessa ja toiminnassa muodostuvista sivutuotteista sekä niiden ympäristövaikutuksista. Retrieved from Kuopio:
- Tukes 2019. Tilastotietoja vuoriteollisuudesta 2018. <https://tukes.fi/documents/5470659/6373016/Vuoriteollisuustilasto+2018/f217a5f4-02d3-461e-6092-0e6fcdf740ed/Vuoriteollisuustilasto+2018.pdf> Viitattu: 16.12.2019
- Venäläinen, S. H., & Hartikainen, H. 2017a. Anionic nanofibrillated cellulose—A sustainable agent to recover highly soluble salts from industrial effluents. *Environmental Technology & Innovation* 8: 282–290.
- Venäläinen, S. H., & Hartikainen, H. 2017b. Retention of metal and sulphate ions from acidic mining water by anionic nanofibrillated cellulose. *Science of The Total Environment* 599–600: 1608–1613.
- Venäläinen, S. H., & Hartikainen, H. 2018. Resource-efficient purification of acidic multi-metal process water by means of anionic nanofibrillated cellulose. *Journal of Cleaner Production* 185: 516–522.
- Voisin, H., Bergström, L., Liu, P., & Mathew, P. A. 2017. Nanocellulose-Based Materials for Water Purification. *Nanomaterials* 7(3): 57.
- Vuori, K.-M. 1995. Direct and indirect effects of iron on river ecosystems. *Annales Zoologici Fennici* 32(3): 317–329.
- Wolf, F. I., & Cittadini, A. 2003. Chemistry and biochemistry of magnesium. *Molecular Aspects of Medicine* 24(1): 3–9.

- Wood, J. M. 1974. Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment. *Science* 183: 1049–1052.
- Worch, E. 2012. Adsorption Technology in Water Treatment : Fundamentals, Processes, and Modelling. Berlin, Germany: De Gruyter. 332 s.
- Yu, X., Tong, S., Ge, M., Wu, L., Zuo, J., Cao, C., & Song, W. 2013. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Sciences* 25(5): 933–943.



## LIITTEET

### LIITE 1: Veden vapautuminen NFC-geelistä

Pitoisuuksiltaan 50 ja 800 mM NaCl-liuoksille tehtiin adsorptiokoe Aineisto ja menetelmät -osiossa kuvatulla tavalla (kaksi NFC-käsittelyä ja kaksi kontrollia). Kaikki 50 mM näytteet jätettiin pöydälle suodattumaan yön yli. Nimelliseltä konsentraatioltaan 800 mM NaCl-liuoksista toisen NFC-käsitellyn näytteen suodatus lopetettiin heti, kun erillistä liuosfaasia ei enää erottunut, ja toisen näytteen annettiin suodattua hieman kauemmin. Suodatuksen jälkeen liuosten massat punnittiin. NFC-käsiteltyjen ja kontrolliliuosten massoja verrattiin keskenään ja prosentuaalinen ero laskettiin kaavalla L1.

$$\% \text{-ero} = 100 \% \cdot \left( \frac{m_{\text{NFC}}}{m_{\text{Kontrolli}}} - 1 \right), \quad (\text{L1})$$

missä  $m_{\text{NFC}}$  = NFC-käsitellyn liuoksen massa suodatuksen jälkeen (g)

$m_{\text{Kontrolli}}$  = Kontrolliliuoksen massa suodatuksen jälkeen (g).

NFC-käsiteltyjen näytteiden massat olivat 1,5–7,8 % suurempia kuin kontrollinäytteiden massat (Taulukko L1). 50 mM NaCl-liuosten massa kasvoi suhteessa kontrollinäytteisiin enemmän kuin 800 mM NaCl-liuosten luultavasti siksi, että niiden annettiin suodattua yön yli.

**Taulukko L1.** Liuokset sekä niille suoritettut käsittelyt, massat (g) adsorptiokokeen jälkeen sekä NFC-käsittelyn aiheuttama %-muutos massassa verrattuna kontrollinäytteisiin. Koe suoritettiin kahdella rinnakkaisella näytteellä.

Liuos + pitoisuus (mM)	Käsittely	Massa (g)	Muutos (%)
NaCl 800 <sup>1</sup>	NFC	48,87	+1,5
NaCl 800	NFC	50,34	+4,6
NaCl 800	Kontrolli	48,10	
NaCl 800	Kontrolli	48,15	
NaCl 50 <sup>2</sup>	NFC	50,25	+7,8
NaCl 50 <sup>2</sup>	NFC	50,13	+7,5
NaCl 50 <sup>2</sup>	Kontrolli	46,69	
NaCl 50 <sup>2</sup>	Kontrolli	46,58	

<sup>1</sup> Lyhyt suodatus

<sup>2</sup> Näytteet suodattuivat yön yli

## LIITE 2: Kahden riippumattoman otoksen t-testi

**Taulukko L2.** NFC-käsiteltyjen ja kontrollinäytteiden pH-arvojen ( $n = 3$ ) varianssien testaus Levenen testisuureella (F- ja p-arvot) sekä kahden riippumattoman otoksen t-testin t-testisuureen arvot ja niitä vastaavat p-arvot.

Liuos (mM)		MQ	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MnSO <sub>4</sub>	MnCl <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>
0	F-Levene	0,162	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	p-arvo	0,708	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	t-testi	-2,466	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	p-arvo	0,069	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	F-Levene	-	11,295	11,150	1,015	3,671	2,894	0,061	8,002	0,358	0,123	10,403
	p-arvo	-	0,028	0,029	0,371	0,128	0,164	0,818	0,066	0,582	0,743	0,032
	t-testi	-	-3,272	-4,286	4,438	3,386	-0,626	0,510	-0,902	-1,641	-5,582	-0,755
	p-arvo	-	0,078	<b>0,049</b>	<b>0,011</b>	<b>0,028</b>	0,565	0,367	0,434	0,176	<b>0,005</b>	0,526
100	F-Levene	-	1,533	0,140	1,111	12,814	2,801	0,469	0,002	2,674	0,051	4,549
	p-arvo	-	0,283	0,912	0,351	0,023	0,170	0,531	0,964	0,177	0,832	0,100
	t-testi	-	-7,894	-2,546	3,072	10,110	1,116	0,661	-7,374	-16,860	0,563	-2,989
	p-arvo	-	0,001	0,064	<b>0,037</b>	<b>0,009</b>	0,327	0,545	<b>0,002</b>	<b>&lt; 0,001</b>	0,604	<b>0,040</b>
200	F-Levene	-	0,115	0,439	3,119	0,979	1,785	0,499	0,003	1,000	2,031	10,072
	p-arvo	-	0,752	0,544	0,152	0,379	0,252	0,519	0,958	0,374	0,023	0,034
	t-testi	-	0,380	-0,870	3,646	5,506	-2,871	-1,681	-7,836	-30,373	-0,250	-4,322
	p-arvo	-	0,723	0,433	<b>0,022</b>	<b>0,005</b>	0,045	0,168	<b>0,001</b>	<b>&lt; 0,001</b>	0,815	<b>0,044</b>
400	F-Levene	-	1,765	0,438	0,046	0,462	3,827	1,468	5,867	2,158	8,510	11,833
	p-arvo	-	0,255	0,544	0,841	0,534	0,122	0,292	0,730	0,216	0,043	0,026
	t-testi	-	0,645	-1,602	9,970	0,703	-6,519	0,184	-3,988	-3,641	-1,578	0,083
	p-arvo	-	0,554	0,184	<b>0,001</b>	0,521	<b>0,003</b>	0,863	<b>0,016</b>	<b>0,220</b>	0,252	0,145
600	F-Levene	-	0,081	6,980	7,298	1,517	0,987	0,359	0,082	5,331	0,051	4,575
	p-arvo	-	0,789	0,057	0,054	0,306	0,377	0,581	0,788	0,082	0,833	0,099
	t-testi	-	1,621	-1,126	6,206	3,205	-4,644	-0,513	-5,248	-0,581	-23,429	-4,759
	p-arvo	-	0,180	0,323	<b>0,003</b>	<b>0,049</b>	<b>0,010</b>	0,635	<b>0,006</b>	0,592	<b>&lt; 0,001</b>	<b>0,009</b>
800	F-Levene	-	0,406	2,648	0,000	10,199	0,787	2,346	0,272	8,801	3,241	1,379
	p-arvo	-	0,559	0,179	0,992	0,033	0,425	0,200	0,629	0,041	0,146	0,305
	t-testi	-	4,055	1,204	3,632	-0,592	-9,910	-1,691	-2,599	7,631	-5,970	-7,426
	p-arvo	-	<b>0,015</b>	0,295	<b>0,022</b>	0,612	<b>0,001</b>	0,166	0,060	<b>0,016</b>	<b>0,004</b>	<b>0,002</b>

**LIITE 3: Kloridianalyysin tulokset**

**Taulukko L3.** NFC-käsiteltyjen (NFC) ja kontrollinäytteiden kloridikonsentraatiot (mM) sekä niiden keskiarvoista ( $n = 2$ ) laskettu pidähtyneen kloridin määrä (mM) sekä suhteellinen poistuma (%) metallisuolaliuoksista, joiden nimelliset pitoisuudet olivat 50 ja 800 mM.

Liuos	Käsittely	Kloridipitoisuus (mM)	Keskiarvo (mM)	Pidähtynyt $\text{Cl}^-$ (mM)	Poistuma (%)
NaCl 50	NFC	42,31	42,31	8,46	17
NaCl 50	NFC	42,31			
NaCl 50	Kontrolli	50,78			
NaCl 50	Kontrolli	50,78			
NaCl 800	NFC	705,22	691,1	126,94	16
NaCl 800	NFC	677,01			
NaCl 800	Kontrolli	818,05			
NaCl 800	Kontrolli	818,05			
MgCl <sub>2</sub> 50	NFC	78,98	80,39	18,34	19
MgCl <sub>2</sub> 50	NFC	81,81			
MgCl <sub>2</sub> 50	Kontrolli	98,73			
MgCl <sub>2</sub> 50	Kontrolli	98,73			
MgCl <sub>2</sub> 800	NFC	1325,81	1325,81	197,46	13
MgCl <sub>2</sub> 800	NFC	1325,81			
MgCl <sub>2</sub> 800	Kontrolli	1523,27			
MgCl <sub>2</sub> 800	Kontrolli	1523,27			
FeCl <sub>3</sub> 50	NFC	141,04	135,40	11,28	8
FeCl <sub>3</sub> 50	NFC	129,76			
FeCl <sub>3</sub> 50	Kontrolli	146,69			
FeCl <sub>3</sub> 50	Kontrolli	146,69			
FeCl <sub>3</sub> 800	NFC	2031,03	2016,93	338,50	14
FeCl <sub>3</sub> 800	NFC	2002,82			
FeCl <sub>3</sub> 800	Kontrolli	2369,53			
FeCl <sub>3</sub> 800	Kontrolli	2341,33			